L.A. NIKOLAEV

CHIMIE MODERNE

L.A. NIKOLAEV

CHIMIE MODERNE

PREMIÈRE PARTIE

ATOMES ET MOLÉCULES

Chapitre premier

FONDEMENTS PHYSIQUES DE LA CHIMIE

1. Chimie et mécanique. Loi d'Avogadro

Admettons pour simplifier que les molécules gazeuses puissent être assimilées à de petites billes parfaitement élastiques, de masse *m* et de volume négligeable. Ces « billes » obéissent à la deuxième loi de Newton:

$$F = ma = \frac{\Delta v}{\Delta t},$$

où F est une force appliquée à la bille; a, l'accélération; Δv, la variation de vitesse et Δt, un intervalle de temps.

Voyons ce que représentent les grandeurs figurant dans cette équation. L'accélération a représente la variation que subit la vitesse par unité de temps. La vitesse v est fonction du chemin parcouru par le mobile dans l'unité de temps.

Il est très important de bien distinguer *vitesse moyenne* et *vitesse vraie*. En divisant la longueur du chemin parcouru par le mobile par la durée de ce parcours, on obtient la vitesse moyenne. Mais dans ce cas, on ne peut savoir si lors de ce processus la vitesse du mobile n'a pas subi de variations.

Pour obtenir une valeur plus précise de la vitesse du mobile, il serait raisonnable de choisir un intervalle de temps Δt plus court et donc une moindre longueur du parcours Δs.

Supposons que Δt décroît indéfiniment; alors le rapport $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ tendra de plus en plus vers la valeur de la vitesse à l'instant donné, c.-à-d. vers la valeur vraie de la vitesse. La limite vers laquelle tend le rapport $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ lorsque Δt tend vers zéro est la vitesse vraie. Cette situation peut être formulée de la façon suivante:

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{ds}{dt} = v.$$

La quantité $\frac{ds}{dt}$ s'appelle la dérivée de s par rapport à t. La vitesse v peut également varier dans le temps; la variation de la vitesse par unité de temps est l'*accélération*. Reprenant le même raisonnement que ci-dessus, on arrive à la conclusion que l'accélération est la dérivée de la vitesse par rapport au temps:

$$\frac{dv}{dt} = a = \frac{d}{dt}\left(\frac{ds}{dt}\right).$$

Cette transcription montre que l'accélération est la dérivée seconde du chemin parcouru par rapport au temps.

Deux dérivations consécutives sont représentées par les symboles

$$\frac{d^2}{dt^2}; \quad \frac{d^2s}{dt^2} = a.$$

On utilise souvent pour désigner les dérivées par rapport au temps la notation suivante: on place un ou deux points au-dessus du symbole représentant la grandeur étudiée. Ainsi, la dérivée de s par rapport à t, qui définit la vitesse, est: $v = \dot{s}$, et sa dérivée seconde, qui définit l'accélération: $a = \ddot{s} = \dot{v}$. La loi de Newton pourra donc s'écrire de différentes manières:

$$F = ma; \qquad F = m\frac{dv}{dt}; \qquad F = m\frac{d^2s}{dt^2};$$

$$F = m\dot{v}, \qquad F = m\ddot{s}.$$

Le produit mv est la quantité de mouvement (ou impulsion) p; $m\dot{v} = \dot{p}$, de sorte que $F = \frac{dp}{dt}$; lorsqu'on ne voudra considérer qu'une valeur moyenne de la force, on écrira *):

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}.$$

Toutes ces équations expriment une seule et même loi: l'accélération est proportionnelle à la force appliquée, ou encore, la force est égale au produit de la masse du mobile par l'accélération.

Considérons maintenant un gaz fortement raréfié dont les molécules seraient très petites par rapport au volume qui échoit en moyenne à chacune d'elles. Soit un cube d'arrête l (volume l^3) renfermant n molécules de ce gaz. Toutes les molécules sont animées de mouvement désordonné; nous pouvons substituer mentalement à ce mouvement désordonné le mouvement de trois flux de particules se déplaçant dans trois directions mutuellement orthogonales,

*) Dans un cas plus général, on devrait écrire $F = \frac{d(mv)}{dt}$, puisqu'on ne peut affirmer que la masse reste toujours constante. Tant que les vitesses considérées sont notablement inférieures à la vitesse de la lumière, la masse ne dépend pratiquement pas de la vitesse; ce n'est que lorsque la vitesse du mobile s'approche de la vitesse de la lumière que la masse commence à varier avec la vitesse.

chaque flux comportant un tiers de toutes les molécules présentes (fig. 1). Les molécules de ces trois flux effectuent un mouvement de va-et-vient entre les parois du cube. Chaque couple de parois subit alors le tiers de tous les impacts de molécules, c.-à-d. le même nombre que celui que l'on obtient dans le cas d'un mouvement parfaitement désordonné des molécules. La vitesse des molécules constituant chacun de ces flux imaginaires devrait être telle que l'énergie

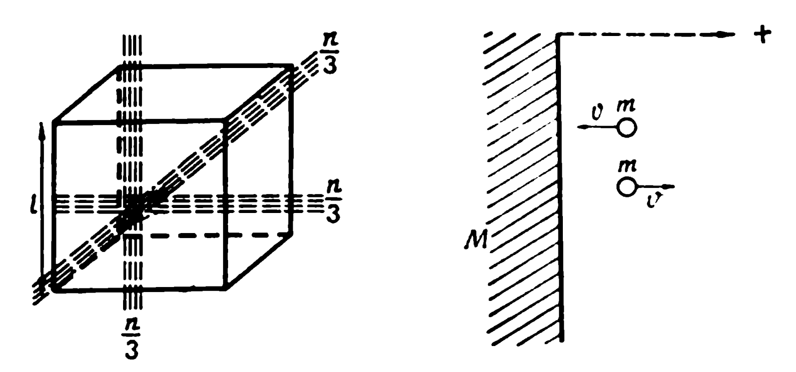


Fig. 1. Le mouvement désordonné des molécules d'un gaz peut être représenté par un mouvement de va-et-vient de trois flux de molécules mutuellement orthogonaux

Le dessin à droite illustre le fait que lors du choc d'une molécule contre une paroi, la quantité de mouvement varie de 2 mv

totale des molécules soit égale à celle que possède le gaz réel. On suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules (absence d'attraction mutuelle) et que leur énergie est purement cinétique; dans ce cas, les vitesses des molécules dans nos flux imaginaires devraient satisfaire aux équations

$$n \cdot \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m}{2}\left(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \ldots + v_n^2\right);$$

$$\bar{v}^2 = \frac{(v_1^2 + v_2^2 + \ldots + v_n^2)}{n},$$

où $\bar{v}$ est la vitesse quadratique moyenne.

Soit une molécule de masse m et animée de vitesse v, qui se déplace perpendiculairement à une des parois du récipient; après avoir atteint la paroi, elle rebondit et se déplace en sens contraire à la même vitesse.

Une des lois fondamentales de la mécanique est la loi de la conservation de la quantité de mouvement. Désignons par p la quantité de mouvement communiquée à la paroi lorsqu'une molécule frappe cette paroi. Le système constitué d'une paroi et d'une molécule aura avant le choc une quantité de mouvement: $0 + mv = mv$, puisque la paroi est supposée immobile $p = 0$.

Après le choc, la quantité de mouvement totale doit se conserver. Or, maintenant la molécule se déplace en sens contraire et sa quan-

tité de mouvement est mv, tandis que la quantité de mouvement de la paroi est égale à p. Donc

$$p - mv = mv,$$

d'où

$$p = 2mv.$$

Autrement dit, la paroi a acquis une quantité de mouvement égale à $2mv$ et la quantité de mouvement de la molécule a varié d'autant.

La masse de la paroi étant incomparablement plus grande que celle des molécules, la vitesse de déplacement de la paroi sera négligeable par rapport à la vitesse v des molécules. Si nous exigeons que la paroi ne subisse aucun déplacement sous l'effet du bombardement des molécules, on lui appliquera une force suffisante pour compenser l'action des molécules. Puisqu'un grand nombre de molécules bombardent les parois du récipient contenant le gaz, on peut faire la somme de leurs quantités de mouvement et déterminer, en vertu de la loi de Newton, la force agissant sur la paroi:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t},$$

où Δp est la variation que subit la quantité de mouvement totale p dans l'intervalle de temps Δt.

Si nous posons $\Delta t = 1$, la force devient numériquement égale à la variation de la quantité de mouvement. Ainsi, nous pouvons aisément déterminer la force de résistance de la paroi due à ses propriétés mécaniques, grâce à laquelle la paroi ne subit aucun déplacement sous l'effet du bombardement des molécules; il suffit de calculer la variation de la quantité de mouvement par unité de temps, par seconde par exemple. Chaque collision conduit à une variation de quantité de mouvement égale à $2mv$; le nombre de collisions par seconde est $\frac{v}{2l}$; le nombre de molécules qui frappent la paroi est $\frac{n}{3}$ par seconde. Donc, la variation de la quantité de mouvement est égale à

$$\frac{n}{3} \cdot \frac{mv^2}{l}.$$

C'est précisément la force qui est appliquée à la paroi. Dans notre cas la superficie de la paroi est égale à l^2; la force par unité de surface est la pression p; donc

$$pl^2 = \frac{n}{3} \cdot \frac{mv^2}{l},$$

et puisque $l^3 = V$ (le volume du gaz), nous obtenons:

$$pV = \frac{n}{3} mv^2.$$

Nous pouvons écrire également:

$$pV = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} nmv^2 = \frac{2}{3} E_{cin},$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique de l'ensemble des molécules.

Voyons maintenant la signification des admissions adoptées pour déduire l'équation ci-dessus. Nous avons admis que les molécules existent réellement, qu'elles obéissent aux lois de la mécanique et que leurs déplacements chaotiques peuvent être réduits à trois flux moléculaires se déplaçant dans des directions mutuellement orthogonales. Cette dernière simplification n'est pas nécessaire lorsqu'on procède à une démonstration rigoureuse des principes considérés, bien que la notion de mouvements désordonnés des molécules, c.-à-d. de l'équivalence complète de toutes les directions de leurs déplacements, y conserve toute sa signification.

Ces considérations qui paraissent bien élémentaires nous permirent d'obtenir une équation qui nous facilitera grandement la démonstration de la loi d'Avogadro. Appliquons notre équation à l'étude de deux gaz qui, occupant des volumes égaux, ont même pression et même température; nous pouvons écrire alors:

$$n_1 m_1 v_1^2 = n_2 m_2 v_2^2.$$

La condition de l'égalité de température signifie que si on réalise un contact thermique entre deux gaz, il n'y aura aucun transfert d'énergie d'un gaz à l'autre; autrement dit, les énergies cinétiques moyennes des molécules des deux gaz sont égales.

Raisonnant ainsi, nous avons dû introduire la notion de température, autrement dit introduire les notions de thermodynamique, dont il ne sera question qu'au Chapitre IV (Première partie). Mais ce fait implique que pour traiter le problème qui nous intéresse, la mécanique seule ne peut nous suffire et que nous devons faire appel à la thermodynamique. Or, ceci démontre le lien entre les fondements de la chimie moderne et les fondements de la physique. Nous supposons donc que la notion de température nous est connue. Nous pouvons affirmer alors que l'égalité des températures et des valeurs moyennes des énergies cinétiques des molécules des deux gaz nous permet de réduire dans les deux membres de l'équation les valeurs des énergies cinétiques (facteur mv^2). Nous arrivons ainsi à la loi d'Avogadro: les volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de pression et de température, renferment le même nombre de molécules, $n_1 = n_2$.

Les chimistes savent bien qu'à l'aide de cette loi on peut obtenir une relation entre la densité relative d'un gaz par rapport à l'hydrogène et sa masse moléculaire: $M = 2{,}016\ d$; ils savent d'autre part que pour déterminer les masses atomiques par la méthode de Cannizzarro on doit connaître les masses moléculaires et que pour déduire les formules chimiques des composés, il faut connaître les masses atomiques des constituants. Tous les raisonnements des chimistes

partent de la loi d'Avogadro et débouchent sur le but ultime, la déduction de la formule du composé. On voit donc que les lois de la mécanique et de la thermodynamique sont indispensables pour établir les fondements de la chimie.

Revenant sur la marche de nos raisonnements, nous remarquons que nous avons fait des hypothèses simplificatrices: nous avons assimilé notre gaz à un gaz parfait et avons admis que les molécules soient tellement petites qu'on peut négliger leur volume propre et ne pas tenir compte des forces d'interaction intermoléculaires. Donc, en toute rigueur, nos conclusions ne sont valables que dans le cas d'un gaz parfait. Cependant, si nous étudions un gaz sous faible pression et à une température éloignée de sa température de condensation, le comportement des gaz réels ne diffère pas tellement de celui des gaz parfaits. Si, par contre, nous voulons étudier un gaz sous haute pression (des centaines d'atmosphères), les écarts par rapport aux lois des gaz parfaits deviennent importants et on ne peut donc plus leur appliquer la loi d'Avogadro. En conséquence, les déterminations des masses moléculaires des gaz doivent être basées sur des données se rapportant aux faibles pressions et aux températures élevées.

Dans nos expériences imaginaires, les molécules n'étaient animées que de *mouvement rectiligne*, mais en fait les molécules, atomes et électrons sont animés encore de *mouvement circulaire*. Les équations qui décrivent le mouvement circulaire ressemblent beaucoup aux équations relatives au mouvement rectiligne, mais présentent cependant quelques particularités.

L'énergie cinétique d'un mouvement rectiligne est égale au demi-produit de la masse du mobile par le carré de sa vitesse ou encore au quotient du carré de la quantité de mouvement par la masse multipliée par deux:

$$E_r = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}, \text{ puisque } p = mv.$$

Si une masse matérielle ponctuelle effectue un mouvement circulaire, sa vitesse angulaire (exprimée en radians par seconde) est définie par la relation:

$$\omega = \frac{2\pi}{T},$$

où T est la période de révolution; la vitesse linéaire correspondante est $v = \omega r$. Introduisons dans l'équation de l'énergie cinétique pour un mouvement circulaire cette dernière expression de la vitesse linéaire:

$$E_c = \frac{1}{2} mr^2\omega^2 = \frac{1}{2} I\omega^2.$$

Nous obtenons une expression de même forme, dans laquelle la masse m est remplacée par le moment d'inertie I égal au produit de la masse par le carré du rayon.

Dans les mouvements circulaires le moment d'inertie joue le même rôle que la masse dans les mouvements rectilignes. Pour déterminer le moment d'inertie d'un corps, nous devons faire la somme des produits des moments d'inertie de tous ses points (c.-à-d. des petits éléments de son volume) par le carré des distances les séparant de l'axe de rotation.

On peut définir l'accélération d'un mouvement circulaire de la même manière que nous l'avons fait pour le mouvement rectiligne. L'accélération angulaire ε est la dérivée première de la vitesse angulaire par rapport au temps:

$$\varepsilon = \lim \frac{\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{d\omega}{dt}, \text{ lorsque } \Delta t \to 0.$$

D'après la loi de Newton $F=ma$, où $a = \frac{dv}{dt}$; or

$$v = \omega r \quad \text{et} \quad a = \frac{d\omega}{dt} \cdot r,$$

donc

$$F = \frac{d\omega}{dt} \cdot mr = \varepsilon mr.$$

En multipliant les deux membres de cette équation par r, nous obtenons:

$$rF = mr^2\varepsilon \text{ ou encore } M = I\varepsilon.$$

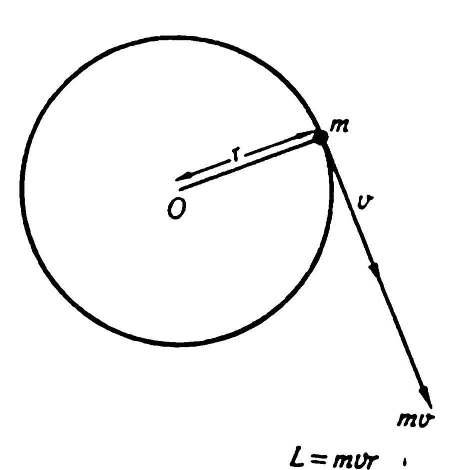


Fig. 2. Mouvement circulaire

Le vecteur vitesse v et le vecteur quantité de mouvement mv sont tous deux perpendiculaires au rayon r

Nous avons introduit la notation $M = Fr$, dont la signification est: le moment d'une force extérieure (M) agissant sur une masse ponctuelle est égal au produit de son moment d'inertie par l'accélération angulaire. Comparant cet énoncé à celui de la loi de Newton pour un mouvement rectiligne, nous observons que la masse se trouve une nouvelle fois remplacée par le moment d'inertie et l'accélération par l'accélération angulaire; au lieu d'une force appliquée au mobile nous trouvons le moment de force pris par rapport à l'axe de rotation. Le moment de force par rapport à l'axe de rotation est lié à la variation de la vitesse angulaire, tout comme la force est liée à la variation de la vitesse d'un mobile en mouvement rectiligne:

$$M = I\,\frac{\Delta\omega}{\Delta t}; \quad M\Delta t = I\Delta\omega.$$

Dans les mouvements circulaires par *moment de quantité de mouvement* ou *moment cinétique* (ou *impulsion angulaire*) L, on désigne le *produit de la quantité de mouvement par le rayon de la trajectoire* (fig. 2).

Or, puisque le rayon de la trajectoire est lié aux vitesses linéaire et angulaire par la relation $v = \omega \cdot r$, il est évident que

$$L = mvr = m\omega r^2 = I\omega,$$

donc le moment cinétique est égal au produit du moment d'inertie par la vitesse angulaire, et sa variation ΔL est égale à l'impulsion du moment des forces extérieures appliquées au mobile

$$M\Delta t = \Delta L.$$

Nous voyons donc qu'à la quantité de mouvement d'un mobile décrivant une trajectoire linéaire, qui se définit comme le produit de la masse par la vitesse, correspond dans le mouvement circulaire le moment cinétique qui est égal au produit du moment d'inertie (jouant le rôle de masse) par la vitesse angulaire.

Nous avons rassemblé dans le *Tableau 1* les principales grandeurs caractérisant les mouvements rectiligne et circulaire. Notons plus particulièrement l'expression de l'énergie cinétique du mouvement circulaire faisant usage du moment cinétique.

Tableau 1

Caractéristiques comparées des deux formes de mouvement

Mouvement rectiligne	Mouvement circulaire
Masse m	Moment d'inertie $I = mr^2$
Vitesse v	Vitesse angulaire $\omega = \frac{v}{r}$
Accélération $\frac{dv}{dt}$	Accélération angulaire $\frac{d\omega}{dt} = \varepsilon$
Force F	Moment de force $M = F \cdot r = I\varepsilon$
Quantité de mouvement mv	Moment cinétique $L = mvr = I\omega$
L'impulsion de la force est égale à la variation de la quantité du mouvement $F\Delta t = \Delta (mv)$	L'impulsion du moment de force est égale à la variation du moment cinétique $M\Delta t = \Delta (I\omega) = \Delta L$
Energie cinétique $E_r = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$	Energie cinétique $E_c = \frac{L^2}{2I} = \frac{mv^2}{2}$

Maintenant que nous connaissons les principales caractéristiques du mouvement circulaire, nous pouvons tenir compte de l'influence de la rotation des molécules gazeuses sur la répartition de l'éner-

gie entre les différentes formes de mouvement. Mais auparavant, nous devons examiner quelle est la signification physique de la constante des gaz R figurant dans l'équation de Clapeyron-Mendéléev. Cette équation s'obtient lorsqu'on combine les lois décrivant le comportement d'un gaz parfait, c.-à-d. la loi de Boyle et la loi de Gay-Lussac :

$$pV = nRT,$$

où R est la constante des gaz et n le nombre de moles de gaz. Posons $n = 1$; élevons la température du gaz de 1 °C en maintenant constante sa pression. Nous obtenons :

$$pV = RT,$$
$$p\,(V + \Delta V) = R\,(T + 1),$$

où ΔV est l'accroissement de volume du gaz. Il s'ensuit que $p \cdot \Delta V = R$; donc la constante des gaz R représente le travail de dilatation d'une mole de gaz effectué sous pression constante et pour une élévation de température de 1°. Or, une mole de gaz renferme N_A molécules (N_A est le nombre d'Avogadro). Donc, le travail rapporté à une molécule est égal à $R/N_A = k$. La valeur numérique est $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg. Si le nombre total de molécules contenues dans n moles est égal à N, nous pouvons substituer à l'équation

$$pV = nRT$$

l'équation

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = NkT.$$

Par analogie avec l'expression $pV = \frac{2}{3} E_{cin}$, nous avons maintenant :

$$RT = NkT = \frac{3}{2} E_{cin};$$

$$kT = \frac{2}{3} \frac{E_{cin}}{N};$$

$$\frac{E_{cin}}{N} = \frac{3}{2} kT.$$

L'énergie cinétique dévolue en moyenne à chaque molécule est égale à $\frac{3}{2} kT$. C'est l'énergie thermique moyenne de la molécule *). Or,

*) L'équation $RT = \frac{2}{3} E_{cin}$ permet de définir la température compte tenu de la valeur de l'énergie. Il importe de bien remarquer que la notion de température n'a de sens que lorsque les molécules sont animées d'un mouvement désordonné. Dans le cas où toutes les molécules se déplaceraient dans le même sens à une vitesse v, la grandeur T perdrait toute sa signification, bien que l'équation ci-dessus reste formellement valable.

rien ne nous interdit de décomposer mentalement le mouvement de chaque molécule en trois composantes correspondant aux trois axes d'un système de coordonnées rectangulaires. La vitesse correspondant au mouvement le long de chacun de ces axes ne dépend évidemment pas des valeurs de la vitesse le long des deux autres axes. Donc, la valeur moyenne de l'énergie correspondant à chacun de ces mouvements le long des axes de coordonnées doit être la même : $\frac{3}{2}kT : 3 = \frac{1}{2}kT$. C'est la part d'énergie correspondant à chacun des axes de coordonnées, à chaque « degré de liberté » de la molécule.

Si la molécule peut en outre effectuer des rotations autour de deux axes, ce qui est le cas si elle a une forme d'haltère, elle possédera deux « degrés de liberté » supplémentaires et son énergie moyenne sera égale à $\frac{5}{2}\ kT$.

Les molécules triatomiques peuvent effectuer des mouvements de rotation autour de trois axes. Leur énergie sera en conséquence égale à $\frac{6}{2}\ kT = 3\ kT$. La capacité thermique $\left(\text{égale à } \frac{dE}{dT}\right)$ des substances composées de molécules triatomiques peut atteindre $\frac{d}{dT}(3\ kT \cdot N_A) = 3R$ ou approximativement 6 cal/mole.

2. Chimie et mathématiques. Equations différentielles

A l'époque où la chimie faisait ses premiers pas, les mathématiques formaient déjà un domaine scientifique bien constitué, et cependant les chimistes ne savaient utiliser qu'une part infime de l'œuvre des mathématiciens. Ce n'est que vers le milieu du XIXe siècle que les méthodes de l'analyse mathématique commencèrent à s'intégrer à la chimie. En 1884, Van't Hoff utilisa avec grand succès les équations différentielles pour résoudre les problèmes de cinétique chimique. Plus tard, Konovalov développa une théorie mathématique de l'autocatalyse. Ostwald publia et expliqua aux chimistes toute la portée des recherches de Gibbs sur la théorie de l'équilibre thermodynamique. Les propriétés des différentielles totales permettent de substituer aux processus cycliques hypothétiques des démonstrations claires et concises. Cependant, c'est dans le cas où l'étude mathématique d'un processus permet d'y déceler de nouveaux aspects physiques qui avaient échappé à une investigation moins précise que nous ressentons le mieux l'apport des mathématiques à l'étude de la chimie.

Il est évident qu'une équation reliant entre elles des grandeurs dénuées de sens physique ne peut fournir à un physico-chimiste plus de renseignements que ne pourrait le faire un graphique dénué d'un système de coordonnées ; mais chaque fois que nous connaissons la signification physique des grandeurs impliquées, le travail du mathématicien pourrait être comparé à un travail de restauration d'une

peinture, lorsqu'en enlevant parcelle par parcelle la couche superficielle, on découvre petit à petit l'harmonie et la logique des coups de pinceau de l'artiste inconnu. Dans ce genre de recherche une importance capitale revient aux équations différentielles.

On appelle *équation différentielle* une équation qui renferme la dérivée d'une fonction inconnue et *solution d'une telle équation* la recherche d'une fonction dont la substitution dans l'équation réduit celle-ci à une identité. Par exemple, l'équation :

$$\frac{dy}{dx} = x^2$$

renferme dans son premier membre la dérivée de y par rapport à x; la valeur de y dépend de celle de x et en est une fonction.

Supposons que $y = x^2$; appliquant les règles de dérivation nous trouvons :

$$\frac{dy}{dx} = 2x,$$

ce qui évidemment ne satisfait pas à notre équation. Mais si nous posons

$$y = \frac{1}{3} x^3,$$

la dérivée en sera :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\left(d \frac{1}{3} x^3\right)}{dx} = \frac{1}{3} \cdot 3x^2 = x^2.$$

Substituant cette valeur dans l'équation donnée, nous la transformons en identité $x^2 \equiv x^2$. C'est donc une des solutions possibles à notre équation. Mais pourquoi disons-nous « une des solutions »? Il est aisé de le comprendre si on se rappelle que la dérivée d'une constante est toujours nulle. Nous aurions pu écrire $y = \frac{1}{3} x^3 +$ $+$ const, et affectant à cette constante n'importe quelle valeur, nous obtiendrions dans tous les cas une dérivée égale à x^2.

L'opération que nous avons effectuée est appelée *intégration d'une équation différentielle* :

$$\int dy = \int x^2 dx, \quad y = \frac{x^3}{3} + \text{const}.$$

La fonction $\frac{x^3}{3}$ est la *fonction primitive* de x^2. Nous voyons donc que toute équation différentielle possède une infinité de solutions. Ce n'est qu'à l'aide de considérations spéciales que l'on arrive à ne choisir que quelques solutions particulières. C'est ce choix de solutions particulières qui donne au problème toute sa signification physique.

Supposons que la vitesse de variation de la concentration d'une certaine substance (la concentration varie du fait d'une réaction

chimique ou d'une désintégration radioactive) soit à tout instant proportionnelle à sa concentration. Exprimons cette situation à l'aide d'une équation différentielle:

$$-\frac{dc}{dt}=kc,$$

où k est un facteur de proportionnalité et le signe moins exprime que la concentration décroît avec le temps t. Après réarrangement

$$-\frac{dc}{c}=kdt.$$

Le premier membre représente la dérivée d'une fonction, appelée la *fonction logarithmique* *):

$$\frac{dc}{c}=d(\ln c),$$

d'où

$$-d(\ln c)=kdt, \text{ ou } -\ln c = kt + \text{const.}$$

L'équation obtenue par intégration est valable quelle que soit la valeur de la constante. Nous pouvons cependant faire intervenir des considérations particulières (ce que l'on appelle des conditions aux limites) qui permettent de choisir parmi cette multitude de valeurs celle qui correspond à une solution unique. En effet, à l'instant $t = 0$, la concentration a une valeur parfaitement déterminée, soit c_0. Nous pouvons donc écrire:

$$\ln c_0 = \text{const } (t = 0),$$

dans ce cas $-\ln c = kt - \ln c_0$ et $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ ou encore $c = c_0 e^{-kt}$.

Toute dérivée d'une fonction peut subir une nouvelle dérivation. Par exemple, la dérivée première de la fonction $y = x^2$ sera:

$$\frac{dy}{dx}=2x;$$

la dérivée seconde sera:

$$\frac{d^2y}{dx^2}=2;$$

et la dérivée troisième:

$$\frac{d^3y}{dx^3}=0.$$

Les équations différentielles contenant des dérivées $\frac{d^n}{dx^n}$ sont appelées *équations différentielles d'ordre n*.

*) Le lecteur devrait se remémorer les dérivées des fonctions usuelles: algébriques, exponentielles, circulaires; par la suite nous ferons usage des dérivées des fractions rationnelles.

Les limites que l'on impose aux solutions des équations différentielles entraînent parfois que les fonctions qui en sont la solution dépendent elles-mêmes d'un paramètre entier.

Nous verrons à l'occasion d'une étude de l'équation de Schrödinger que les équations de ce type joueront un rôle particulièrement important dans le développement de la mécanique quantique. Un exemple fort simple de ce type d'équation est:

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\lambda y=0,$$

où λ est un paramètre numérique dont nous ne savons encore rien. Imposons des restrictions à la solution de cette équation. Exigeons, par exemple, que la fonction $y = f(x)$ devienne nulle pour les valeurs de x: $x = 0$ et $x = \pi$. La solution générale de l'équation prendra alors la forme:

$$y=A\cos\sqrt{\lambda}\,x+B\sin\sqrt{\lambda}\,x,$$

où A et B sont des constantes arbitraires. Effectuons deux différentiations consécutives de cette équation, nous retrouvons effectivement:

$$\frac{d^2y}{dx^2}=-\lambda y.$$

Mais nous exigeons que pour $x = 0$, y devienne également nul. Puisque pour $x = 0$, $\cos\sqrt{\lambda}x = \cos(0) = 1$, nous devons poser $A = 0$. Nous obtenons alors:

$$y=B\cdot\sin\sqrt{\lambda}\,x.$$

Nous devons également obtenir que $y = 0$ pour $x = \pi$. Cela n'est possible que si $\sqrt{\lambda}$ est un entier (1, 2 . . .), car $\sin\sqrt{\lambda}\cdot\pi$ ne peut prendre une valeur nulle que pour une valeur entière de $\sqrt{\lambda}$. Donc

$$\sqrt{\lambda}=n \text{ et } \lambda=n^2, \text{ d'où } y=B\cdot\sin nx.$$

Nous arrivons donc à la conclusion que la solution de l'équation

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\lambda y=0$$

avec les restrictions imposées ne peut être que $y = B\sin nx$, où n ne peut être qu'entier.

Tout l'intérêt que ces raisonnements représentent pour le physicochimiste réside en ce que les restrictions que nous devons imposer aux solutions reflètent les aspects physiques des problèmes et de ce fait toutes les particularités de la solution revêtent également une signification physique. Plus les études expérimentales seront variées, plus les solutions obtenues par la résolution des équations différentielles correspondantes renfermeront des renseignements valables.

Dans la théorie des équations différentielles on étudie, par exemple, des équations du type:

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+(A-V)\psi=0,$$

où ψ est une certaine fonction de x, y, z; A, une constante et V, une fonction de variables indépendantes. C'est une équation fort complexe, dont la solution dépend du type de la fonction V. Si nous avons par exemple: $A<0$, $V=\frac{B}{r}$ (où B est une constante et r une variable) et si nous imposons en outre que les solutions doivent être univoques et de valeur finie, il ressort de l'étude du problème que A ne peut prendre que certaines valeurs liées à un nombre entier $n = 1, 2, 3, \ldots$ Cette conclusion ne comporte encore aucun renseignement digne d'intérêt pour un physicien; mais lorsqu'il apparaît qu'on peut identifier A à l'énergie de l'électron d'un atome et que les relations du type $V=-\frac{B}{r}$ caractérisent l'énergie potentielle de l'électron, l'équation acquiert une signification physique et ses solutions peuvent revêtir une signification profonde et parfois inattendue. C'est ainsi que les solutions de cette équation démontrent que l'énergie ne peut varier d'une manière continue et que tout électron faisant partie d'un atome ne peut occuper que des niveaux d'énergie déterminés. C'est à la suite des travaux de de Broglie et de Schrödinger que fut démontrée la possibilité de traiter les problèmes relatifs à l'atome à l'aide d'équations du type que nous venons de citer; les considérations théoriques de ces deux savants reposaient sur des conceptions physiques qui furent confirmées par l'expérience, et la mise en œuvre de l'appareil mathématique permit de dégager les conséquences qu'impose la logique propre de l'expérience lorsqu'on cherche à interpréter ses résultats sur une base théorique déterminée.

3. Les déterminants

La résolution de systèmes d'équations devient particulièrement simple par la mise en œuvre d'une méthode basée sur l'emploi des *déterminants*.

Soit un système de deux équations indépendantes établissant une corrélation entre les variables x et y:

$$a_{11}x+a_{12}y=b_1;\quad a_{21}x+a_{22}y=b_2,$$

où a et b sont des coefficients que nous dotons d'indice de telle sorte que le premier chiffre de l'indice désigne le numéro d'une ligne et le deuxième, le numéro d'une colonne. Il est facile de trouver la solution de ce système. Une simple substitution telle que $x=\frac{b_1-a_{12}y}{a_{11}}$,

dans l'une des équations, permet de trouver la valeur de y:

$$y = \frac{a_{11}b_2 - a_{21}b_1}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}}.$$

On trouve de la même façon la valeur de x. Le numérateur et le dénominateur de ces expressions de y et de x peuvent être transcrits par la méthode de calcul dit « matriciel » qui consiste à disposer les coefficients sous forme d'un tableau comportant autant de lignes que de colonnes et que l'on appelle un *déterminant*. Appliquant à ce tableau des règles particulières, nous pouvons retrouver aisément les expressions figurant au numérateur et au dénominateur de notre équation:

$$a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \equiv \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}.$$

La règle de calcul consiste à multiplier deux par deux les grandeurs fléchées et à soustraire le second résultat du premier:

$$\text{I} \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \quad \text{II} \quad = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

Le déterminant du numérateur s'obtient de la même façon, sauf que dans la colonne où se trouvaient les coefficients a_{12} et a_{22} on disposera les grandeurs b_1 et b_2:

$$a_{11}b_2 - a_{21}b_1 \equiv \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{vmatrix}.$$

Chaque fois que les grandeurs figurant dans une ligne et dans une colonne d'un déterminant sont identiques, le déterminant est identiquement nul. Ce cas peut se présenter notamment lorsque les deux équations ne sont pas indépendantes; si, par exemple,

$$a_{21} = a_{11}\lambda,$$
$$a_{22} = a_{12}\lambda,$$

nous trouvons:

$$a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = a_{11}a_{12}\lambda - a_{12}a_{11}\lambda = 0.$$

Le déterminant $\begin{vmatrix} a_{11}a_{12} \\ a_{21}a_{22} \end{vmatrix} = \lambda$ est dit *déterminant du système* et la condition d'indépendance des équations est $\lambda \neq 0$. Ces considérations ont une portée générale et sont applicables aux systèmes comportant un nombre quelconque d'équations. Si le système comporte n

équations, le déterminant correspondant comportera n lignes et n colonnes.

Le développement d'un déterminant qui consiste à l'exprimer sous forme d'un polynôme s'effectue selon les règles suivantes: nous commençons par affecter successivement chacun des éléments du déterminant d'un indice caractérisant les numéros de la ligne et de la colonne; par exemple, l'élément a_{ik} est situé dans la ligne i à la position de la colonne k. Barrons cette ligne et cette colonne et multiplions l'élément a_{ik} par le déterminant d'un rang inférieur (comportant un nombre inférieur de lignes et de colonnes — un déterminant dit « mineur »). Effectuons cette opération avec tous les éléments du déterminant initial. Puis reprenons ce procédé pour tous les déterminants mineurs. Le résultat en sera une somme de termes du type $a_{11}a_{22}a_{33}$.

Le signe de chaque terme de cette somme est celui de $(-1)^{i+k}$, c.-à-d. qu'il est déterminé par la somme des numéros de la ligne et de la colonne; si cette somme est un chiffre pair, nous affecterons à ce terme le signe plus, si elle est un chiffre impair, le terme correspondant sera affecté du signe moins.

4. Les nombres complexes

Dans les équations de la physique, nous rencontrons constamment le symbole $i = \sqrt{-1}$. C'est un nombre imaginaire, puisqu'on ne peut extraire une racine carrée d'un nombre négatif. Dans les équations finales usant de ce mode de calcul, on cherche à s'en débarrasser, mais, dans les processus de traitement mathématique et dans les problèmes théoriques, les nombres imaginaires jouent un rôle important. Les quantités imaginaires furent introduites dans les études mathématiques du fait qu'un nombre complexe tel que $a + bi$, où a et b sont des nombres réels, élargit notablement la classe des nombres susceptibles d'être étudiés (a est la partie réelle et bi la partie imaginaire d'un nombre). N'importe quel nombre réel peut être représenté par un point situé sur une droite numérique. Nous pouvons tout aussi bien tracer deux axes de coordonnées rectangulaires et affecter l'un d'eux aux nombres réels et l'autre aux nombres imaginaires; dans ce cas tout nombre imaginaire $a + bi$ pourra être obtenu comme étant la somme vectorielle des projections du point sur les deux axes (sur la figure 3, le nombre imaginaire est représenté par

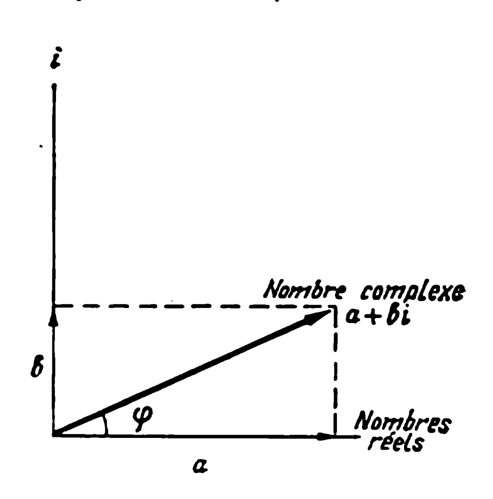


Fig. 3. Définition du nombre complexe

le vecteur résultant). Remarquons que le produit des deux nombres imaginaires $a + bi$ et $a - bi$ est un nombre réel : $(a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$, puisque $i^2 = 1$. Ces deux nombres imaginaires sont dits des *nombres complexes conjugués*. Lorsqu'une fonction ψ se présente sous la forme d'un nombre complexe $a + bi$, la fonction conjuguée correspondante est désignée par le symbole ψ^*. Le produit $\psi\psi^*$ est toujours une grandeur réelle.

La représentation géométrique des nombres complexes conduit directement à la relation

$$a + bi = r(\cos \varphi + i \sin \varphi),$$

car

$$a = r \cos \varphi \text{ et } b = r \sin \varphi.$$

Nous obtenons ainsi la forme trigonométrique d'un nombre complexe dans laquelle r est le module et φ l'argument du nombre.

L'élévation d'un nombre complexe à une puissance n donne :

$$[r(\cos \varphi + i \sin \varphi)]^n = r^n(\cos n\varphi + i \sin n\varphi).$$

En posant $r = 1$, nous retrouvons la célèbre *formule de Moivre* :

$$(\cos \varphi + i \sin \varphi)^n = \cos n\varphi + i \sin n\varphi.$$

Le nombre complexe $r(\cos \varphi + i \sin \varphi)$ peut être représenté par une fonction

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi.$$

C'est la *formule d'Euler* qui est d'une application fréquente dans la théorie des vibrations et dans d'autres domaines de la physique.

L'introduction des nombres complexes donne une signification plus ample à la notion de nombre. En effet, les nombres réels ne sont qu'un cas particulier des nombres complexes, puisque si nous posons dans un nombre complexe $(a + bi)$ $b = 0$, nous obtenons un nombre réel. La mise en œuvre des nombres imaginaires permet d'obtenir la forme la plus générale des solutions à nos équations. Considérons, par exemple, l'équation $x^4 = 1$; c'est une équation du quatrième degré et devrait donc posséder quatre solutions ; mais nous ne trouvons que deux racines réelles : $x_1 = 1$ et $x_2 = -1$; les deux autres racines sont imaginaires : $x_3 = i$ et $x_4 = -i$; en effet si nous posons $a = 0$ et $b = 1$ dans l'expression générale $a + bi$, nous obtenons $i^4 = (-i)^4 = 1$. Nous trouvons ainsi les quatre solutions.

Les nombres complexes apparaissent dans les études des fonctions d'onde utilisées pour déterminer la probabilité de rencontrer un électron en tel ou tel point de l'environnement d'un noyau atomique.

5. La probabilité

La mécanique quantique introduit la notion mathématique de probabilité. Cette notion fut parfaitement étrangère aux chimistes jusqu'au jour où le calcul des constantes d'équilibre dut faire appel

à la notion d'entropie. Les découvertes de de Broglie et Schrödinger, qui établirent un lien entre la probabilité des divers états que peut occuper un atome, la fonction d'onde et l'énergie, contribuèrent grandement à la mise en œuvre de l'appareil mathématique de la théorie des probabilités. Depuis les années trente de notre siècle, la notion de probabilité joue un rôle tout aussi important que la notion de coordonnées de l'électron.

Les mathématiciens attribuent à un événement certain une probabilité égale à l'unité. Jetons un dé à jouer. La probabilité pour que la face supérieure du dé présente un chiffre quelconque est, d'après notre convention, égale à l'unité. Pour calculer la probabilité pour que le chiffre sortant soit par exemple 5, nous devons diviser le nombre de cas favorables (dans le cas présent 1 sur 6) par le nombre total des chiffres à sortir (6), ce qui nous donne une probabilité égale à 1/6.

Si nous nous proposons de calculer la probabilité pour que le chiffre sortant soit un nombre pair (2, 4, 6), nous devrons diviser le nombre de cas favorables (3) par le nombre de cas possibles (6), ce qui nous donne une probabilité de 1/2. Ainsi donc, la probabilité pour que le chiffre sortant soit 2, 4 ou 6 est de 1/6, tandis que la probabilité de voir sortir n'importe lequel de ces trois nombres est égale à la somme des probabilités $1/6 + 1/6 + 1/6 = 1/2$. Si d'autre part nous prenons deux dés à jouer identiques et voulons déterminer la probabilité de sortir le même chiffre sur les deux dés, nous devrons multiplier les probabilités des cas favorables pour chacun des dés, ce qui nous donne $1/6 \times 1/6 = 1/36$. Un tel procédé pour déterminer les probabilités est bien imparfait. En effet, si le dé à jouer a été fabriqué avec un matériau non homogène, on peut s'attendre à ce que le dé tombe de préférence sur une face déterminée; dans ce cas, pour déterminer la probabilité de voir se réaliser un événement donné (c.-à-d. un chiffre donné), il faudra effectuer un grand nombre d'expériences et prendre le rapport du nombre d'événements favorables au nombre total d'essais. Ce rapport sera, selon Bernoulli, d'autant plus proche de la valeur vraie de la probabilité que le nombre d'essais sera plus grand *).

Un exemple typique d'application de la notion de probabilité est le calcul du nombre de molécules dont les vitesses sont comprises entre certaines limites. Nous ne développerons pas ici la démonstration de l'équation de Maxwell, car il nous suffit de dégager le fond du raisonnement. On admet que les molécules se meuvent de telle façon que les composantes de leurs vitesses le long des axes Ox, Oy et Oz sont indépendantes les unes des autres. On cherche à déterminer les probabilités de rencontrer une molécule en un point de coordonnées x, y, z à l'intérieur d'un petit élément de volume $dV = dx \cdot dy \cdot dz$. Il faut préciser que la molécule doit se trouver à l'inté-

*) En thermodynamique on utilise une autre définition de la probabilité que nous citerons dans le Chapitre IV.

rieur d'un petit élément de volume, car un point est une figure géométrique dépourvue de dimensions et qu'à l'intérieur de n'importe quel élément de volume aussi petit soit-il on pourra dénombrer une infinité de points. Contentons-nous de calculer la probabilité de trouver une molécule dans un volume défini par les coordonnées x et $x + dx$, y et $y + dy$, z et $z + dz$. La valeur de la probabilité est fonction des valeurs de dx, dy et dz et sera d'autant plus élevée que le volume fixé sera plus grand. Elle doit en outre dépendre des coordonnées du point (mais nous ignorons de quelle façon).

La probabilité pour qu'une certaine molécule possède une composante de la vitesse le long de l'axe Ox est indépendante des valeurs des composantes de la vitesse le long des deux autres axes. Cela est aussi vrai pour les deux autres axes. Les événements sont indépendants les uns des autres. Donc pour calculer la probabilité pour que la molécule possède simultanément trois composantes de la vitesse dont les valeurs sont comprises dans des limites données, il faut obtenir le produit des probabilités de chacun de ces événements. Nous écrivons donc que cette probabilité $d\omega$ est:

$$d\omega = f\,(x,\ y,\ z)\ dx\ dy\ dz,$$

où $f\,(x, y, z)$ est ce que l'on appelle *densité de probabilité*, qui dépend des particularités du système et peut donc différer d'un cas à l'autre. Puisque la molécule doit bien se trouver quelque part, la somme des probabilités de localisation dans un des volumes élémentaires $(dv)_1$, $(dv)_2$, . . . qui tous délimitent le volume v, doit évidemment correspondre à la certitude de la rencontrer à l'intérieur de ce volume et donc être égale à l'unité. On remplace la somme par l'intégrale:

$$\omega = \int f\,(x,\ y,\ z)\ dv = 1.$$

C'est la *condition de normalisation*, notion que nous retrouverons constamment par la suite.

6. Le langage symbolique de la physique et des mathématiques

La physique et la chimie physique modernes font appel à des notions et à des opérations fort complexes en soi, mais que l'on transcrit en bref à l'aide de symboles auxquels on attribue des propriétés bien déterminées. Il est bien utile d'en assimiler quelques-uns, notamment deux qui ont un caractère mathématique. Toute grandeur dont la définition exige que soit indiquée non seulement une valeur numérique, mais encore une direction et un sens est appelée *grandeur vectorielle* ou *vecteur* (par exemple, vitesse, accélération, force), par opposition aux *grandeurs scalaires* pour la définition desquelles il suffit d'indiquer une valeur numérique (température, par exemple). On peut procéder aux opérations d'addition et de soustraction de vecteurs par application de règles simples établies

en mécanique. Lors de la multiplication de vecteurs, une simple multiplication de leurs valeurs numériques ne peut donner qu'un résultat dénué de toute signification. On appelle *produit scalaire* de deux vecteurs A et B la quantité $(AB) = A \cdot B \cos (A, B)$, c.-à-d. le produit des modules des vecteurs par le cosinus de leur angle. Si les vecteurs A et B sont orthogonaux, leur produit scalaire sera nul, puisque $\cos \frac{\pi}{2} = 0$ (fig. 4, *a*).

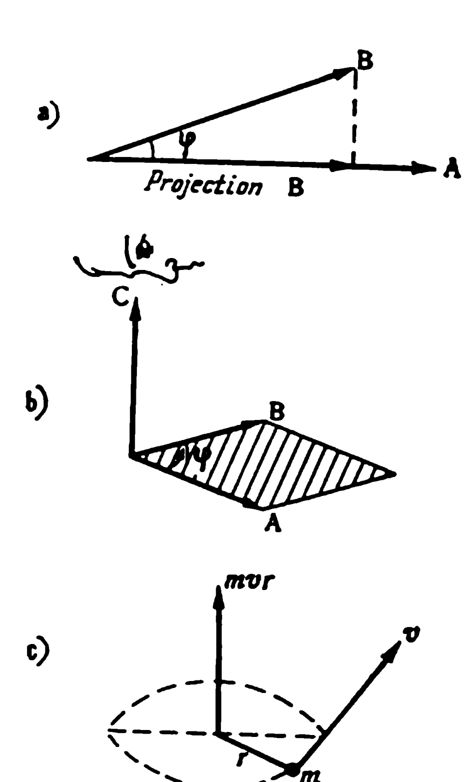


Fig. 4. Produits scalaire et vectoriel :

a) produit scalaire de deux vecteurs $(AB) = A \cdot B \cos (A, B)$; *b*) produit vectoriel : le vecteur C est égal au produit vectoriel des vecteurs A et B ; le module du vecteur C est égal à $|C| = AB \sin (A, B)$; il est déterminé par l'aire du parallélogramme défini par les vecteurs A et B ; *c*) moment cinétique

Le *produit vectoriel* de deux vecteurs A et B est un nouveau vecteur dont la longueur est égale au produit des modules des vecteurs A et B par le sinus de leur angle :

$$[AB] = AB \sin \varphi.$$

Un exemple d'un produit vectoriel est le moment cinétique qui par définition est égal au produit vectoriel du vecteur impulsion P par le rayon vecteur :

$$P \cdot r \sin \varphi = mvr \sin \varphi.$$

Il nous manque cependant une convention pour fixer le sens du rayon vecteur et du vecteur résultant.

Nous pouvons convenir, par exemple, que les directions A, B et C forment un système orthogonal dans lequel le vecteur C est perpendiculaire au plan défini par les vecteurs A et B et le sens tel qu'un observateur placé à son extrémité verrait que pour faire coïncider les vecteurs A et B il faut tourner le vecteur A d'un angle aigu contre le sens des aiguilles d'une montre (4, *b*).

C'est une convention purement arbitraire et le vecteur C obtenu ci-dessus ne saurait, par exemple, représenter un vecteur force, car le sens dans lequel est appliquée la force dépend de la nature physique du problème et ne peut donc être fixé arbitrairement. Réfléchi par un miroir plan, un vecteur force change de sens et on l'appelle un vecteur polaire, tandis que le vecteur moment cinétique ne change pas de sens par réflexion dans un miroir plan, c'est un vecteur axial (fig. 4, *c*).

On utilise en mathématiques la notion « espace à n dimensions ».

La signification en est qu'on définit une certaine fonction à l'aide de n grandeurs que l'on appelle des coordonnées généralisées.

Soit un espace vectoriel à trois dimensions. A chaque point de cet espace on peut faire correspondre un vecteur passant par l'origine des coordonnées. L'ensemble de coordonnées définit un vecteur et chaque point de l'espace est l'extrémité d'un vecteur passant par l'origine. Nous aurons l'occasion d'utiliser une propriété que possèdent certaines fonctions d'être ce que l'on appelle orthogonales. Deux fonctions $f(x)$ et $\varphi(x)$ sont dites orthogonales dans les limites a, b si:

$$\int_a^b f(x)\varphi(x)dx=0.$$

Un exemple de fonctions orthogonales est fourni par $\cos nx$ et $\sin kx$ avec $n \neq k$. Soient $n = 2$ et $k = 1$, nos fonctions deviennent:

$$f(x) = \cos 2x,$$
$$\varphi(x) = \sin x.$$

Prenons pour limites de a et de b les valeurs 0 et 2π. Tenant compte de la relation bien connue:

$$\cos nx\cdot\sin kx=\frac{1}{2}[\sin(n+k)x-\sin(n-k)x],$$

nous obtenons:

$$\int_0^{2\pi}\sin x\cdot\cos 2x\cdot dx=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}(\sin 3x-\sin x)\,dx=$$
$$=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\sin 3x\,dx-\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\sin x\,dx=-\frac{3}{2}\cos 3x\Big|_0^{2\pi}+\frac{1}{2}\cos x\Big|_0^{2\pi}=0\ ^{*}).$$

Nous utiliserons les fonctions orthogonales au Chapitre III, § 1, leur caractère orthogonal nous facilitera grandement les calculs.

Dans le Chapitre II nous aurons à utiliser la notion d'opérateur. Un opérateur est tout simplement le symbole d'une opération. Lorsque nous écrivons $\sqrt{x}$, le symbole $\sqrt{\ }$ est un opérateur. Le symbole d'une dérivation $\frac{d}{dx}$ est également un opérateur. Une multiplication par a en est également un. Quel pourrait être l'intérêt de cette notion? La mise en œuvre des opérateurs dont on connaît les propriétés permet de simplifier l'écriture d'équations compliquées ainsi que leur étude théorique. Ce n'est que lorsqu'on doit passer

*) La notation $\Big|_0^{2\pi}$ signifie que dans l'expression située à gauche de ce signe nous devons substituer à x d'abord la valeur de la limite supérieure de l'intégration (2π), puis la valeur de la limite inférieure (0) et soustraire le second résultat du premier. Du fait que $\cos 0$ et $\cos 2\pi$ sont égaux à l'unité et que $\cos 6\pi$ est lui aussi égal à l'unité, le résultat du calcul nous donne la valeur nulle.

des expressions les plus générales à des calculs concrets que l'on doit procéder au déchiffrage des notations en opérateurs. C'est ainsi que l'opérateur d'une double dérivation suivie de l'addition des résultats obtenus se transcrit au moyen de l'équation de Laplace dont le symbole est Δ:

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

$$\Delta\varphi=\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}.$$

Si on connaît la forme de la fonction φ et si on doit calculer la somme des dérivées partielles, le symbole Δ est là pour nous indiquer ce que l'on doit faire.

On peut manipuler les opérateurs de la même façon qu'on le fait avec les grandeurs usuelles, en respectant toutefois certaines règles particulières.

Une nouvelle propriété que nous devons apprendre à connaître lors d'une étude des opérateurs est leur propriété de non-commutabilité. Dans les calculs usuels, lorsque nous multiplions un nombre A par un nombre B, le résultat est indépendant de l'ordre dans lequel on dispose A et B. Les opérateurs, eux, sont les symboles d'opérations déterminées et de ce fait la situation est toute différente. Il est évident que dans de nombreux cas on ne peut modifier l'ordre dans lequel on exécute des opérations consécutives sans changer le résultat final.

7. Encore un peu de mécanique. Les mouvements vibratoires et les ondes

Le mouvement vibratoire et la propagation des ondes sont deux phénomènes intimement liés qui sont à la base des modifications de l'état de systèmes physiques; de ce fait ces phénomènes font partie intégrante des théories modernes de la structure de l'atome et de la molécule. La théorie générale des vibrations est un des fondements aussi bien de l'optique classique que de la mécanique ondulatoire et représente de ce fait une pierre fondamentale de l'édifice de la physique moderne.

Lorsque nous étudions une grandeur physique qui, se propageant dans l'espace, croît et décroît périodiquement, nous nous trouvons en présence d'un processus ondulatoire. Un exemple particulièrement simple est fourni par la propagation de vibrations mécaniques le long d'une corde fixée à l'une de ses extrémités. Si nous imprimons une secousse à son extrémité libre, nous verrons progresser une onde le long de la corde; tous les points de la corde participeront successivement au processus vibratoire et, lorsque l'onde atteindra l'extrémité fixe de la corde, elle s'y réfléchira et se propagera en sens inverse. Dans la réflexion on enregistre la perte d'une demi-onde, de sorte que l'onde directe et l'onde réfléchie, en se superposant, donnent

une image frappante des ondes dites stationnaires. En des points déterminés, les ventres, l'amplitude des vibrations est maximale, tandis qu'en d'autres points appelés nœuds, l'amplitude est nulle, c.-à-d. que ces points restent immobiles. Là où l'amplitude des vibrations est maximale, leur énergie est aussi maximale. Lorsque le long d'une droite deux ondes se propagent dans le même sens et qu'elles présentent une différence de marche égale à une demi-lon-

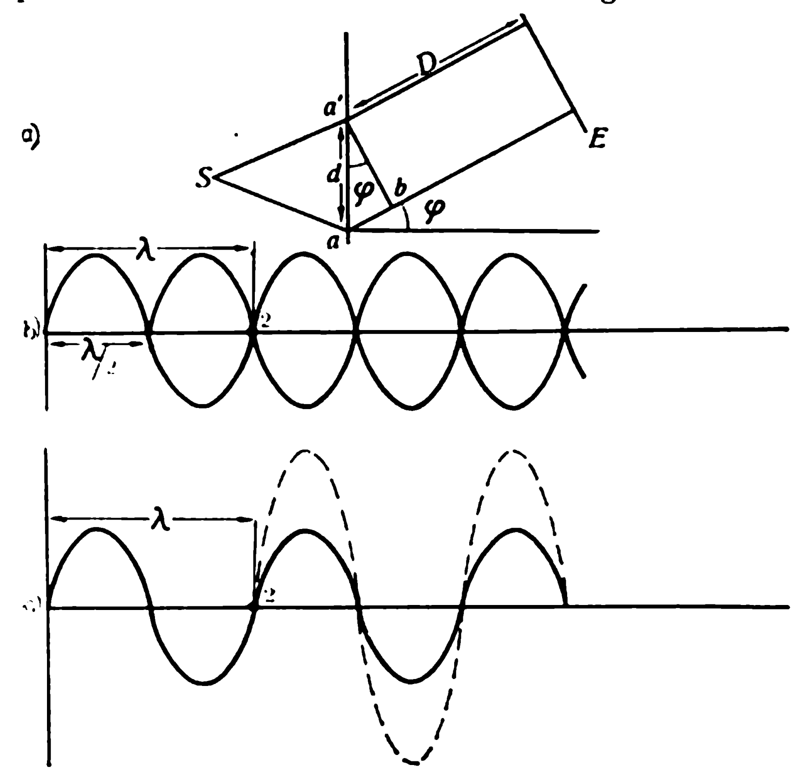


Fig. 5. Deux ondes arrivant sur un écran après passage à travers deux fentes pratiquées dans un diaphragme présentent une différence de marche et de ce fait peuvent se renforcer ou s'affaiblir mutuellement:

a) disposition de la source de lumière *S*, des fentes *a* et *a'* et de l'écran *E*; *b*) et *c*) lorsque la différence de marche des rayons est d'une demi-longueur d'onde, les vibrations s'éteignent; si la différence de marche des rayons est de une, deux, trois... longueurs d'onde, les vibrations se trouvent amplifiées; condition d'amplification: $ab = n\lambda$, puisque $ab = d \sin \varphi$, $n\lambda = d \sin \varphi$

gueur d'onde, leur superposition est telle qu'elles s'éteignent, de sorte que l'amplitude résultante des vibrations est nulle en tous les points (fig. 5, *b*). Mais si la différence de marche est égale à un nombre pair de demi-ondes, on constatera un renforcement mutuel des vibrations tel que l'amplitude résultante devienne égale à la somme des amplitudes des vibrations composantes.

Considérons maintenant deux ondes identiques émises par une même source lumineuse qui, passant par deux fentes étroites et disposées l'une près de l'autre, atteignent l'écran *E* (fig. 5, *a*). Il ressort de la figure que la différence de marche de ces deux rayons est égale à $d \sin \varphi$; si cette dernière grandeur est égale à un nombre

pair de demi-ondes, nous observons sur l'écran une frange claire, dont l'apparition est due à une addition des vibrations:

$$n\lambda = d \sin \varphi \quad \text{et} \quad \sin \varphi = \frac{n\lambda}{d}.$$

Toute fente étroite se comporte comme une source d'ondes indépendante. Analysons de plus près le processus ondulatoire. Considérons un point P_0 qui effectue un mouvement circulaire uniforme (fig. 6). Désignons par P_1 la projection de la position du point P_0

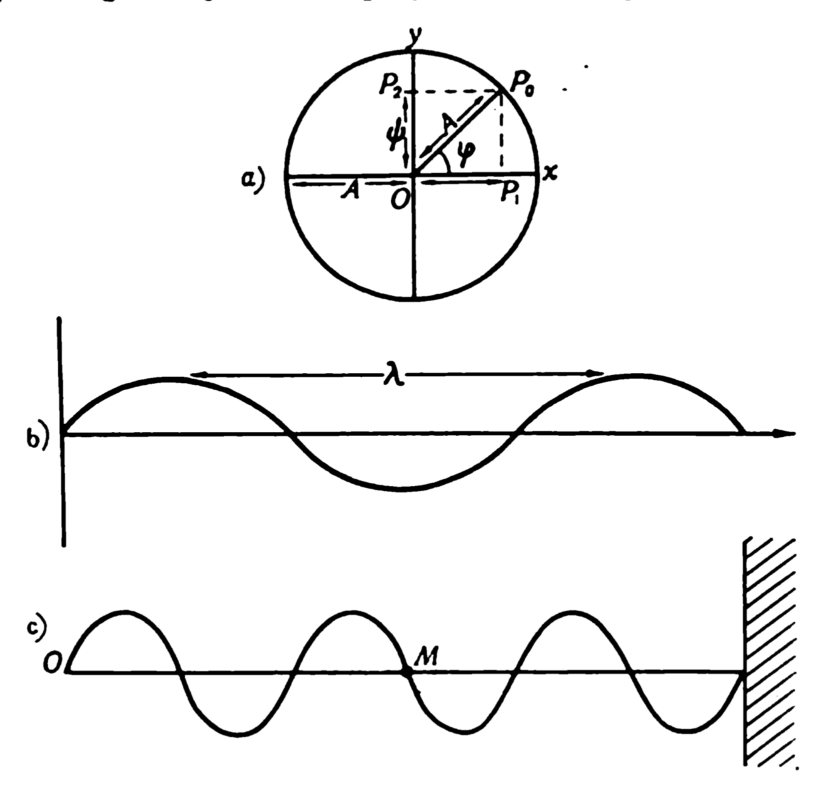


Fig. 6. Mouvement vibratoire harmonique

a) on considère le mouvement du point P_1, projection du point P_0 ; *b*) la longueur d'onde ; *c*) vibration se propageant le long d'une corde fixée à une extrémité

sur l'axe des abcisses, et par P_2 sa projection sur l'axe des ordonnées. En désignant par x le déplacement du point P_1 le long de l'axe des x et par ψ celui du point P_2 le long de l'axe des y, il ressort du dessin que $x = A \cos \varphi$ et $\psi = A \sin \varphi$.

Lorsque le point P_0 décrit sa trajectoire circulaire. les deux points P_1 et P_2 effectuent des mouvements harmoniques. Si on reporte le long de l'axe des ordonnées le déplacement et le long de l'axe des abcisses le chemin parcouru par le point P_0, nous obtenons la « développée » du processus, une courbe ondulée ayant la forme d'une sinusoïde ou d'une cosinusoïde (fig. 6, *b*). La distance séparant deux points de cette courbe qui se trouvent dans le même état vibratoire est la longueur d'onde λ. La longueur d'onde λ est reliée

à la vitesse de propagation des vibrations (c) et à la fréquence (ν) par la relation: $c = \nu\lambda$.

ν représente le nombre de longueurs d'onde qui recouvre le chemin parcouru par l'onde en l'espace d'une seconde *). En désignant par T la période ou durée d'une oscillation complète (c'est le temps que met le point P_0 pour effectuer une révolution) et par ω la vitesse angulaire du point P_0, nous trouverons: $\varphi = \omega t$, $\omega = \frac{2\pi}{T}$ et $\nu = \frac{1}{T}$. La vitesse angulaire est mesurée en radians par seconde, tandis que 2π est le nombre de radians correspondant à une révolution.

Considérons la propagation d'un mouvement vibratoire le long d'une corde dans une direction donnée (fig. 6, c). Du fait que tous les points d'un milieu élastique sont liés les uns aux autres, l'ébranlement se propage de proche en proche et tous les points subissent successivement des déplacements. Soit un point M de coordonnée x situé sur la ligne de propagation, on voudrait calculer la valeur de ψ. Si nous prenons pour origine des espaces l'extrémité libre de la corde, il est évident qu'un point M de coordonnée x n'amorcera son déplacement qu'après le laps de temps nécessaire à la propagation de l'ébranlement depuis le point zéro jusqu'au point x. Désignons cette durée de propagation par τ; donc, si le point zéro est en mouvement t s, le point M ne sera en mouvement que t' s, avec $t' = t - \tau$ et $\tau = \frac{x}{c}$. Nous pouvons donc caractériser l'élongation du point M par l'équation:

$$\psi = A \sin \omega t' = A \sin \frac{2\pi}{T}(t-\tau) = A \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{\nu\lambda}\right).$$

Or, puisque $\nu T = 1$,

$$\psi = A \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right).$$

C'est l'équation des élongations. Si le point P_0 se trouve à l'origine du temps dans la position correspondant à l'angle φ_0 (phase initiale), la valeur de l'angle φ_0 doit figurer dans l'équation des élongations du point de coordonnée O $\psi = A \sin(\varphi + \varphi_0)$, mais ceci ne modifie pratiquement pas nos conclusions.

L'équation des élongations du point M (fig. 6, c) s'écrira alors:

$$\psi = A \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + \varphi_0\right).$$

Après différentiation nous obtenons l'équation des accélérations ou l'équation d'onde. La dérivée du sinus étant égale au cosinus, la dérivée seconde par rapport à x est:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi,$$

*) On utilise parfois la notion de nombre d'ondes qui est le nombre des ondes qui peuvent se reporter sur une longueur de 1 cm.

et la dérivée seconde par rapport à t est:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 4\pi^2\nu^2\psi,$$

d'où nous tirons:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}.$$

Il est facile de concevoir que si nous nous proposions d'examiner le problème tout à fait général que pose l'étude de la propagation des vibrations, on devrait considérer le comportement d'un point (x, y, z) qui subit un déplacement ayant des composantes non nulles le long de trois axes de coordonnées. Dans ce cas l'équation générale serait:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2},$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi.$$

Puisque nous pouvons utiliser les opérateurs, nous pouvons représenter l'opération des deux dérivations successives par l'opérateur de Laplace (le laplacien) dont le symbole est Δ ou ∇^2. Notre équation d'onde devient:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \quad \text{et} \quad \Delta\psi = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}.$$

Si la valeur de ψ ne dépend pas du temps, nous avons $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0$ et il ne subsiste que la première équation qui décrit la variation de ψ en fonction des coordonnées. Un exemple concret est fourni par le phénomène d'ondes stationnaires. Un système d'ondes stationnaires peut se former, par exemple dans une corde fixée aux deux extrémités, par interaction des ondes réfléchies. Il est évident que la loi de la répartition des nœuds et des ventres est indépendante du temps et l'amplitude des oscillations (dans notre cas ψ) ne dépend que de la position. Lorsque nous étudierons par la suite l'équation de Schrödinger, nous nous limiterons à l'analyse de cette forme simple de l'équation d'onde.

Voyons maintenant la forme que prendra l'équation lorsque les oscillations ne se produisent que le long d'un seul axe de coordonnées; nous chercherons à exprimer la solution correspondante sous une forme complexe aussi générale que possible. En tant que modèle mécanique du cas considéré, on prendra un pendule élastique constitué d'une sphère métallique pesante rattachée au point fixe par un fil de caoutchouc ou par un fin ressort à boudin. Si on écarte la sphère de sa position d'équilibre dans la direction de l'axe du fil de suspension, la sphère effectuera un mouvement oscillatoire quasi harmonique.

L'énergie des oscillations se dissipe progressivement en se transformant en chaleur; mais on peut considérer un cas idéal où cette dissipation d'énergie est nulle ou très faible. Les oscillations de notre sphère seront alors réglées d'après l'équation:

$$F = -\alpha^2\psi$$

qui exprime que plus l'élongation ψ est grande, plus est grande la force de rappel F qui cherche à ramener la sphère vers sa position d'équilibre. Le signe négatif s'explique par le fait que la force est toujours de sens opposé à l'élongation ψ comptée à partir de la position d'équilibre (la constante α^2 a une valeur positive).

La dérivée première $\frac{d\psi}{dt}$ représente la vitesse de notre mobile (masse suspendue); sa dérivée seconde $\frac{d^2\psi}{dt^2}$ en est l'accélération. Le mobile possède une masse m. En vertu de la seconde loi de Newton:

$$m\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = F = -\alpha^2\psi,$$

nous obtenons donc une relation entre la fonction et sa dérivée seconde par rapport au temps sous forme d'une équation différentielle:

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = -\frac{\alpha^2}{m}\psi.$$

Il est facile de trouver la solution de cette équation, c.-à-d. trouver une fonction telle que sa dérivée seconde multipliée par $-\frac{\alpha^2}{m}$ soit égale à la fonction. Posons $\psi = e^{kt}$, où k est une constante choisie de telle façon que e^{kt} soit égal à ψ. Nous remarquerons que la dérivée de e^{kt} par rapport à t est le produit de cette même fonction e^{kt} par k. De ce fait nous trouvons:

$$mk^2e^{kt} + \alpha^2e^{kt} = 0, \text{ c.-à-d. } k^2 = -\frac{\alpha^2}{m} \text{ ou bien } k = \pm i\sqrt{\frac{\alpha^2}{m}}.$$

Or, puisque

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = \ddot{\psi} = -4\pi^2\nu^2\psi \quad \text{et} \quad \ddot{\psi} = -\frac{\alpha^2}{m}\psi,$$

on doit avoir:

$$\frac{\alpha^2}{m} = 4\pi^2\nu^2; \qquad k = \pm 2\pi\nu i.$$

On trouve finalement: $\psi = e^{2\pi\nu i t}$, où ν est la fréquence des oscillations.

On peut évidemment considérer que la masse suspendue représente la projection d'un mobile parcourant une trajectoire circulaire. On pourra dans ce cas remplacer la fréquence ν par la pulsation ω par application de la relation $2\pi\nu = \omega$. Cela voudra dire que notre système effectue ν oscillations par seconde, c.-à-d. ν rotations du

mobile qui parcourt 2π radians à chaque rotation. Le produit $2\pi\nu$ est précisément la pulsation mesurée en radians par seconde. On peut donc exprimer la solution de notre équation différentielle sous la forme : $\psi = e^{\pm i\omega t}$. Les grandeurs $e^{+i\omega t}$ et $e^{-i\omega t}$ sont donc des solutions de l'équation :

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = -\frac{\alpha^2}{m}\psi.$$

Une autre solution de cette même équation sera fournie par une combinaison linéaire de ces grandeurs, que l'on pourra même multiplier par des constantes arbitraires A et B :

$$\psi = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t}.$$

C'est la forme la plus générale de la solution de l'équation différentielle étudiée.

8. Les forces électriques dans l'atome

L'atome étant un système de charges électriques mobiles, il serait tout naturel, afin d'en étudier les propriétés, de faire appel aux lois générales régissant les phénomènes électriques.

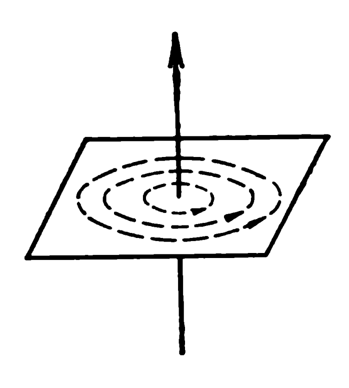
La découverte la plus importante réalisée par les physiciens du XIXe siècle est sans conteste celle qui établissait une corrélation entre phénomènes électriques et magnétiques. Entre deux charges électriques immobiles l'une par rapport à l'autre s'exercent des forces d'attraction ou de répulsion, déterminées par la loi de Coulomb. Lorsqu'une de ces charges se met en mouvement, elle se trouve soumise à l'action d'une nouvelle force qui est fonction de la valeur de la charge et de la vitesse de mouvement. Posons que la charge soit égale à e et que la force électrique qui agit sur une charge unité immobile soit E. Désignons par B le facteur de proportionnalité dans la relation exprimant la force, apparaissant lorsque la charge considérée est mobile, en fonction de la valeur de cette charge et de sa vitesse de déplacement v ; la force totale à laquelle se trouve soumise la charge mobile sera :

$$\text{Force} = eE + evB.$$

On peut caractériser tout point de l'espace où ces phénomènes sont observés en lui faisant correspondre une valeur déterminée de E (caractérisant le champ électrique en ce point) et une valeur déterminée de B (qui sert à caractériser le champ magnétique). Les effets dus à plusieurs charges réparties dans l'espace (autrement dit les effets dus aux champs électriques qu'elles créent) s'additionnent comme si chaque action était indépendante de toutes les autres (principe de superposition).

L'expérience servant à démontrer la corrélation entre phénomènes électriques et magnétiques est fort simple. On fait passer un courant électrique dans un fil électrique et on dispose

à proximité une aiguille aimantée. Disposons sur une surface plane quantité d'aiguilles aimantées, et faisons passer un fil parcouru par un courant perpendiculairement à cette surface. Traçons sur cette surface plane des lignes qui soient en tout point tangentes à la direction des aiguilles aimantées; les lignes représentent le champ magnétique d'un courant rectiligne. C'est un procédé que les physiciens utilisent largement pour visualiser la répartition des champs les plus divers; ce procédé donne une image de la direction des forces (électrique, magnétique ou toute autre), mais ne permet pas d'en préciser la valeur numérique. On adopta donc une convention, selon laquelle la densité des lignes représentatives (fig. 7) est posée proportionnelle à la valeur de la force qui s'exerce sur une unité de charge électrique ou une unité de pôle magnétique lorsqu'on les place en cette région du champ. (Remarquons qu'un pôle magnétique unitaire, malgré toutes les recherches auxquelles on s'est livré, n'a pu être découvert dans la nature; cette notion n'est donc utilisée ici qu'aux fins de raisonnement.)


Fig. 7. Champ magnétique d'un courant électrique

Nous ferons un pas de plus dans la connaissance des phénomènes, si nous admettons que la cause des phénomènes magnétiques doit être recherchée dans la variation des champs électriques. Considérons un condensateur électrique, c.-à-d. un dispositif constitué de deux plaques métalliques parallèles munies de fils conducteurs et séparées l'une de l'autre par une couche d'une matière non conductrice ou par le vide. Les plaques ayant été préalablement portées à des potentiels différents, si nous les relions entre elles à l'aide des conducteurs, nous constatons le passage d'un courant et l'apparition d'un champ magnétique, bien que le circuit ne soit pas fermé. Maxwell a montré que lorsque dans l'intervalle compris entre les plaques le champ électrique arrive à varier, il y apparaît un champ magnétique rigoureusement identique à celui qui y aurait apparu si cet intervalle était conducteur (courant de déplacement de Maxwell). On peut donc en conclure que toute variation de champ électrique, due par exemple au déplacement d'une charge électrique, s'accompagne de l'apparition d'un champ magnétique. Toute variation du champ magnétique provoque à son tour l'apparition d'un champ électrique, celui-ci donnera naissance à un nouveau champ magnétique, etc. Les deux champs variables sont indissolublement liés l'un à l'autre et se propagent dans l'espace à la célérité de la lumière. Il ne nous reste qu'à préciser que la lumière est un champ électromagnétique.

Les phénomènes que nous venons d'examiner ont un rapport direct avec la théorie de la structure atomique. En effet, dès le jour

où l'on se rendit compte de ce que l'atome constitue un système dynamique dans lequel l'électron se meut autour d'un noyau, il devint indispensable de s'assurer que ce modèle de l'atome pouvait satisfaire à la théorie électromagnétique de la lumière. Tout mouvement circulaire est un mouvement accéléré où l'accélération est centripète. Donc, un électron effectuant un mouvement circulaire doit engendrer des ondes électromagnétiques, épuiser progressivement son énergie pour tomber finalement sur le noyau. Ce sont ces considérations-là qui faisaient douter de l'adéquation des premières théories de la structure atomique fondées sur les conceptions de la physique classique. Le problème ne fut finalement résolu qu'à la suite d'une révision des fondements de la physique.

9. Moments magnétique et mécanique

L'électron décrivant une orbite circulaire constitue un système analogue à une spire parcourue par un courant. Le sens du courant est celui du déplacement de charges positives. Une spire parcourue par un courant acquiert un moment magnétique dont la direction est indiquée par une flèche *M* sur la figure 8. Le moment magnétique d'un courant circulaire est proportionnel au produit de l'intensité du courant par la surface embrassée par le courant. Pour calculer le courant, équivalent au mouvement circulaire d'un électron, le long d'une orbite, il faut multiplier la charge de l'électron par sa vitesse et diviser le produit par la longueur de l'orbite : $ev : 2\pi r$ (ceci nous donne le nombre de tours parcourus par l'électron en une seconde). L'intensité du courant est donc :

$$I = e\frac{v}{2\pi r}.$$

Si nous utilisons le système d'unités électromagnétiques, nous devrons encore diviser le deuxième membre par c, la vitesse de la lumière. L'aire embrassée par ce courant est $S = \pi r^2$; le moment magnétique est égal à $IS = \frac{evr}{2c}$. Le moment cinétique orbital L est égal à mvr (m étant la masse) et donc :

$$\mu = \frac{e}{2mc}L.$$

Cette équation établit un lien entre moment cinétique orbital (L) et moment magnétique orbital (M). La charge e de l'électron est négative et de ce fait les vecteurs M et L sont dirigés en sens opposé. Nous verrons dans ce qui suit qu'en mécanique quantique le moment cinétique est quantifié, ce qui veut dire qu'il ne peut assumer que certaines valeurs bien déterminées. Il en résulte que le moment magnétique de l'électron doit également être quantifié. La valeur minimale de L est $\frac{h}{2\pi}$, et donc la valeur minimale du moment magnétique sera : $\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{e}{2mc} = \frac{he}{4\pi mc}$; on l'appelle *magnéton de*

Bohr μ_B qui est le moment magnétique de l'électron en rotation (fig. 9). Toute une série d'observations expérimentales renforcées par des considérations théoriques imposeront la nécessité d'attribuer à l'électron un moment cinétique propre. A certains points de vue l'électron se comporte comme s'il effectuait un mouvement de rotation autour de son propre axe. Ce moment cinétique propre de

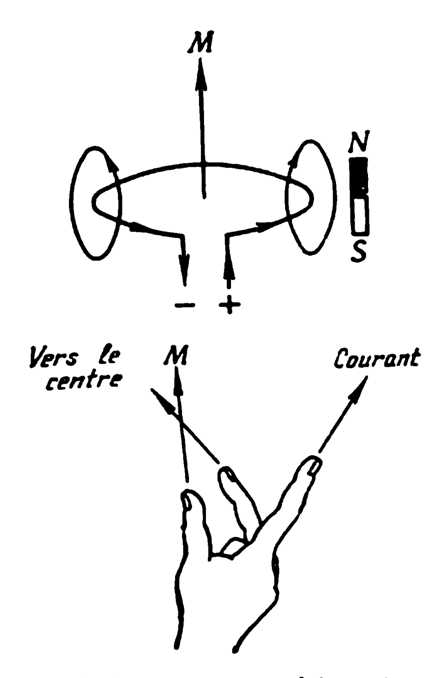


Fig. 8. Moment magnétique (M) d'un courant circulaire

Le courant circulaire est l'analogue de l'aimant permanent représenté à côte. Son pôle Nord est dirigé dans le sens du moment M. Disposons les doigts de la main droite comme indiqué sur la figure. Si l'index et le médius indiquent les directions du courant et du rayon, le pouce indiquera le sens du moment magnétique

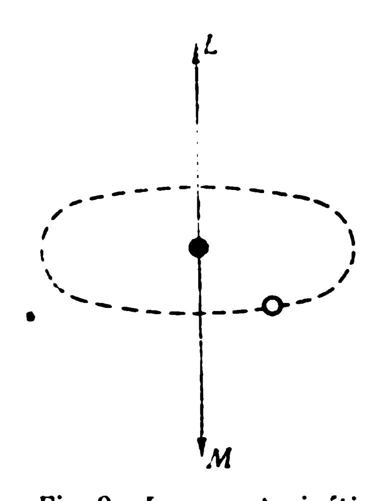


Fig. 9. L-moment cinétique orbital B:M-moment magnétique orbital ($M = l\mu_B$)

La valeur minimale du moment magnétique de l'électron (μ_B) est le magnéton de Bohr; l est le nombre quantique orbital

l'électron est appelé *spin* (en anglais, *to spin* — tourner autour). Le spin a pour valeur: $\pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Donc, le vecteur spin peut être aussi parallèle qu'antiparallèle au vecteur moment cinétique orbital. Lorsqu'ils sont parallèles, ils s'additionnent et forment le moment résultant « spin-orbital ». L'existence d'un moment cinétique propre détermine l'existence d'un moment magnétique propre. Le moment magnétique propre de l'électron est égal à un magnéton de Bohr; le rapport du moment magnétique propre au moment cinétique propre est deux fois plus grand que lorsque ce rapport concerne le mouvement orbital de l'électron. On peut définir des moments cinétique et magnétique propres pour d'autres particules élémentai-

res. Les spins des protons et des neutrons ont pour valeur $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Le moment magnétique de l'électron (magnéton de Bohr) vaut $0,927 \cdot 10^{-20}$ erg/Gs, celui du proton vaut $0,505 \cdot 10^{-23}$ erg/Gs$\cdot 2,79$. Le premier facteur de ce produit est 1 836 fois plus petit qu'un magnéton de Bohr; c'est la valeur du moment qu'on attribuait au proton en se basant sur des considérations de la physique classique (la masse du proton étant 1 836 fois plus faible que celle de l'électron, le moment magnétique à égalité de charge devrait être pour le proton 1 836 fois plus petit que dans le cas de l'électron). Le facteur 2,79 montre la correction qui fut imposée par l'expérience. Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas du neutron sont encore plus étonnants. Puisque c'est une particule neutre, elle ne devrait pas avoir de moment magnétique. Or, on trouva un moment égal à $0,505 \cdot 10^{-23} \cdot 1,913$ (le nombre $0,505 \cdot 10^{-23}$ est appelé *magnéton nucléaire* μ_N). Il apparaît donc que le caractère neutre du neutron n'a de sens que si l'on considère sa charge totale. Cette particule doit posséder une structure interne, dont les constituants portent des charges différentes. Nous analyserons ces problèmes de plus près dans ce qui suit, mais nous remarquerons dès maintenant toute l'importance des moments cinétique et magnétique pour juger du comportement et de la nature des particules élémentaires faisant partie de l'atome.

Chapitre II

L'ATOME

1. La radioactivité

C'est en 1896, dans les expériences de Henri Becquerel, que l'atome « fit savoir » qu'il possédait une structure complexe. C'est au cours de ces expériences que fut découverte la radioactivité des sels d'uranium. Cette découverte fut marquée par toute une série de circonstances fortuites; mais l'histoire des sciences connaît nombre de cas où des découvertes de grande importance passèrent inaperçues, tout simplement parce qu'elles dépassaient le niveau du développement des sciences naturelles de l'époque, et qu'on ne disposait pas de moyens convenables pour en saisir toute la portée *).

A la fin du XIX[e] siècle, le problème de la structure atomique était déjà inscrit à l'ordre du jour de la chimie, et de ce fait une observation fortuite, parmi quantité d'autres, put être décelée comme primordiale, puisqu'elle permettait d'aborder ce problème par la voie expérimentale.

De toute façon, la radioactivité aurait été découverte, car le développement de la physique expérimentale, la mise en œuvre dans les recherches physico-chimiques des techniques photographiques et de l'analyse spectrale ne pouvaient manquer tôt ou tard de mettre en évidence ces sources naturelles de radiations inusuelles.

Le mérite des premiers chercheurs de la radioactivité H. Becquerel, P. Curie, M. Sklodovska-Curie et de leurs collaborateurs est des plus importants. Ils franchirent le seuil d'un monde nouveau et mystérieux, du monde des atomes instables, et ils frayèrent un chemin qui devait mener vers l'énergétique atomique et vers de profondes vues d'ensemble théoriques.

Il est vraisemblable que les descriptions des propriétés du rayonnement découvert par Wilhelm Rœntgen suscitèrent chez Becquerel un grand intérêt pour le phénomène de fluorescence. Becquerel soumettait à l'action du rayonnement solaire divers sels, placés sur une plaque photographique soigneusement enveloppée dans un papier

*) Différents chercheurs (Nevenglovsky, Thompson, Niepce de Saint-Victor) observèrent avant Becquerel que les plaques photographiques devenaient voilées sous l'action des sels d'uranium, mais ne surent en tirer les conclusions convenables.

noir imperméable aux rayons solaires. Ces expériences avaient pour but de déterminer si les substances fluorescentes excitées par la lumière ne seraient pas capables d'émettre des rayons analogues à ceux découverts par Rœntgen. Les sels d'uranium permirent de constater qu'il en était réellement ainsi. Or, une fois, par mégarde, des cristaux d'un sel d'uranium $K_2UO_2(SO_4)_2$ restèrent plusieurs jours en contact avec une enveloppe étanche renfermant une plaque photographique, à l'abri des rayons solaires, la plaque fut cependant voilée. La conclusion qui s'imposait était que les sels d'uranium étaient la source d'un rayonnement pénétrant, capable d'agir sur l'émulsion photographique. Un effet plus intense encore fut observé lors d'une expérience portant sur un minerai uranifère. En 1898, Schmidt découvrit la radioactivité des sels de thorium. Au cours de cette même année, P. Curie et M. Sklodovska s'attaquèrent à l'étude de cet étrange phénomène en expérimentant la pechblende de Saint-Joachimsthal (Autriche). Séparant petit à petit les substances radioactives des impuretés auxquelles elles étaient mêlées, les chercheurs constataient que l'intensité des radiations émises devenait d'autant plus forte que la purification devenait plus poussée. En juillet 1898, ils firent savoir qu'ils avaient découvert un nouvel élément radioactif. C'était le polonium Po, nommé ainsi en l'honneur de la Pologne, patrie de M. Sklodovska. En novembre de la même année, ils reprirent leur travail, se lançant à la recherche d'un autre élément encore qui devait être particulièrement radioactif. Cet élément mystérieux se laissait précipiter avec le sulfate de baryum, mais le minerai analysé n'en renfermait que des traces. En décembre 1898, ce nouvel élément fut isolé et bâptisé radium Ra, c.-à-d. radiant. Il était très difficile de l'isoler, du fait de sa très faible concentration. Ce n'est qu'en 1902 qu'on réussit à déterminer avec précision sa masse atomique égale à 225,9.

Les recherches de M. Sklodovska-Curie et de ses élèves permirent par la suite d'isoler deux autres éléments encore, également radioactifs, l'actinium et le protactinium.

L'étude ultérieure du rayonnement émis par ces éléments montra que celui-ci n'est pas homogène et est constitué d'une radiation électromagnétique de faible longueur d'onde, dénommée rayons γ, et de flux de particules α et β.

Les rayons β sont un flux d'électrons dont les vitesses, voisines de celle de la lumière, sont réparties assez uniformément dans un certain « spectre » de vitesses. Autrement dit, on observe dans tout faisceau d'électrons émis par une substance radioactive des particules possédant des états énergétiques différents, donc des particules rapides et des particules lentes.

L'électron fut découvert et étudié par J. J. Thomson dès 1897 à l'occasion de l'étude des décharges électriques dans les gaz. Le niveau des connaissances de la physique était déjà conforme, à cette époque, aux progrès des connaissances concernant la structure interne de l'atome.

Les rayons α sont constitués de particules électropositives et possédant une masse quatre fois supérieure à celle de l'atome d'hydrogène. La charge d'une particule α a une valeur qui est double de celle de l'électron. Les particules α se meuvent à une vitesse de l'ordre de 20 000 km/s et ionisent fortement l'air. Lorsque les particules entrent en collision avec des molécules d'oxygène ou d'azote, elles en font jaillir des électrons, de sorte que leur parcours se prolonge par une « queue » de molécules chargées que l'on désigne sous le nom d'ions gazeux. Une seule particule α arrive à produire le long de sa trajectoire près de 200 000 paires d'ions gazeux et de ce fait elle perd rapidement son énergie et se trouve stoppée, après avoir parcouru dans l'air un trajet de l'ordre de 7 à 20 cm. Même une feuille de papier arrive à stopper les particules α. Ce sont les particules α qui emportent la majeure partie de l'énergie dégagée dans les désintégrations radioactives.

L'étude de l'interaction des particules α avec les noyaux d'autres atomes fut rendue particulièrement aisée grâce à l'invention d'un dispositif très simple, la *chambre de Wilson*. La chambre de Wilson représente un récipient cylindrique à l'intérieur duquel on peut réaliser à un instant donné une atmosphère de vapeur d'eau sursaturée. On remplit la chambre de vapeur d'eau à une pression de saturation, puis on produit une détente brusque : la température de la vapeur d'eau s'abaisse alors et la vapeur devient sursaturée. Lorsque des particules α ou des électrons traversent un volume de vapeur d'eau sursaturée il se produit une ionisation des molécules d'eau ou des molécules de gaz présentes dans la chambre. Les ions gazeux jouent le rôle de centres de condensation sur lesquels se forment de minuscules gouttelettes d'eau. Une particule chargée laisse derrière soi un sillage brumeux qui peut être facilement photographié.

Dans les laboratoires modernes on utilise couramment des *chambres à bulles* qui sont remplies d'un liquide surchauffé à travers lequel on laisse passer les particules. Celles-ci provoquent une ionisation des molécules qui donne lieu à une rapide mise à l'ébullition des liquides avec formation de bulles de vapeur tout le long des trajectoires des particules. Un autre instrument d'étude des particules encore plus perfectionné, mais fort complexe, est le détecteur à scintillations, dans lequel la trajectoire d'une particule est enregistrée grâce aux scintillations qui apparaissent lors de son passage entre des parois portant des charges électriques.

Une des propriétés les plus remarquables des particules α est leur aptitude à se transformer en atomes d'hélium. Il suffit pour cela qu'une particule α capte deux électrons qui neutralisent sa double charge positive et la voici transformée en atome d'hélium. On peut donc en déduire que les particules α ne sont rien d'autre que des noyaux des atomes d'hélium.

Une telle conclusion laisserait entendre que le phénomène de la radioactivité se réduirait en somme à une désintégration et à une transmutation des atomes. Ainsi, l'atome de radium, ayant une masse

atomique de 226, émettant une particule α dont la masse atomique est égale à 4, donne naissance à l'hélium et à un autre élément dont la masse serait égale à $226 - 4 = 222$.

L'analyse des produits de la désintégration radioactive permit de montrer que la désintégration de Ra, U, Ac et Th s'accompagne de la formation de nombreux autres éléments radioactifs. Ces éléments forment des familles dans lesquelles chaque élément s'obtient à partir de celui qui le précède dans la rangée et donne naissance à celui qui le suit.

Pour pouvoir se rendre compte de la nature des différences dans les structures internes des atomes d'innombrables produits de la désintégration, il est nécessaire de faire appel au système périodique des éléments et d'établir une relation entre les propriétés physiques des atomes et leur position dans le tableau de Mendéléev.

2. Les premières notions de la structure atomique. La loi du déplacement radioactif

Sept ans après le début des recherches portant sur la nature de la radioactivité, Rutherford, qui participait activement à ces études, fit une découverte remarquable. En analysant la trajectoire d'un faisceau de particules traversant une couche d'air, il put mettre en évidence une faible dispersion du faisceau. Lorsque les particules se mouvaient dans le vide, on n'observait aucune trace de dispersion du faisceau. Cela ne pouvait signifier que ce que les particules α, en heurtant les molécules d'air, modifiaient la direction de leurs trajectoires. Geiger et Marsden étudièrent la dispersion que subissent les particules α au sein d'un milieu plus dense — dans les métaux.

En faisant passer des rayons α au travers de minces feuilles métalliques, ces savants constatèrent qu'un nombre relativement restreint de particules subissaient une déviation importante de leurs trajectoires, tandis que la plupart traversaient la feuille métallique comme si celle-ci n'existait pas. La cause de la déviation des trajectoires résidait dans la répulsion qu'exercent sur les particules les noyaux atomiques. Le petit nombre de déviations enregistrées correspond au fait que le noyau n'occupe qu'un faible volume de l'atome.

Rutherford établit une équation théorique qui permet, connaissant le nombre de particules α dont la trajectoire a été déviée d'un angle donné du fait de son passage à proximité d'un noyau, de calculer la charge de ce dernier. Pour effectuer ce calcul, il fallait connaître le nombre de particules, la masse des particules, leurs charges et leurs vitesses, ainsi que la densité du métal. Toutes ces grandeurs avaient déjà été mesurées avec plus ou moins de précision, de sorte qu'on disposait de toutes les données nécessaires pour vérifier les considérations théoriques de Rutherford. Les résultats de cette confrontation de la théorie et de l'expérience permirent de

tirer des conclusions qui jouèrent un rôle de premier plan dans la théorie de l'atome.

La quasi-totalité de la masse d'un atome se trouve donc concentrée dans son noyau, dont les dimensions sont très faibles vis-à-vis des dimensions de l'atome. Le diamètre du noyau est voisin de 10^{-12} cm. Donc, la densité de la matière constituant le noyau est énorme, de l'ordre de 10^{14} g/cm^3.

Les charges des noyaux atomiques des métaux qui furent étudiés (cuivre, platine, argent) sont égales à leurs numéros atomiques dans le système périodique de Mendéléev. Ces résultats permirent, d'une part, de déterminer le caractère géométrique le plus général d'un modèle de l'atome et, d'autre part, d'établir une relation entre les caractéristiques physiques du noyau et la position des éléments dans le système périodique; on arrivait donc à établir une relation entre les propriétés caractéristiques du noyau d'un élément donné avec les propriétés des noyaux de tous les autres éléments.

Les physiciens de l'époque utilisaient largement le modèle de l'atome proposé par Thomson. Selon ce modèle, appelé « pudding aux raisins », toutes les charges négatives étaient réparties à l'intérieur d'une charge positive sphérique qui occupait tout le volume de l'atome. Les expériences de Rutherford, de Geiger et Marsden apportèrent la preuve que l'atome devait plutôt être semblable à un système planétaire, au centre duquel serait disposé un noyau dense, portant des charges positives. Autour du noyau, à des distances égales à environ 10 000 ses diamètres, graviteraient des particules électronégatives légères, les *électrons*. Le modèle de Rutherford fut appelé *modèle planétaire de l'atome*.

C'est ainsi que l'étude de la radioactivité et l'analyse du système périodique furent les fondements expérimentaux et théoriques d'une nouvelle conception de la structure interne de l'atome.

En 1913, Fajans et Soddy firent une découverte qui vint bien à son heure. Ces deux chercheurs démontrèrent que, lorsque les atomes d'un élément radioactif émettent des particules α, l'élément qui en résulte possède un numéro atomique qui est de deux unités inférieur au numéro atomique de l'élément initial. En effet, toute particule α porte deux unités de charge positive; or, puisque le nombre d'unités de charge du noyau correspond au numéro atomique de l'élément, la perte de deux charges positives, emportées par une particule, doit réduire de deux unités le numéro atomique du nouveau élément. L'expulsion par un atome radioactif d'une particule β, c.-à-d. d'un électron, doit faire croître le numéro atomique d'une unité, puisque la perte d'une charge négative équivaut à l'apparition d'une charge positive. L'ensemble de ces constatations forma la *loi du déplacement radioactif*. Dès lors, les propriétés particulières des atomes des différentes familles radioactives trouvèrent une interprétation: tout atome pouvait être caractérisé par les valeurs de la masse et de la charge du noyau et, connaissant la réaction de désintégration, on pouvait prédire quel nouvel atome devait apparaître.

3. Lois quantitatives des désintégrations radioactives

La stabilité des différents éléments radioactifs varie dans de très larges limites. Certains éléments radioactifs se désintègrent si lentement qu'on n'arrive qu'à grand-peine à mettre en évidence leur désintégration; d'autres, par contre, se désintègrent si rapidement que quelques fractions de seconde suffisent pour qu'il n'en reste nulle trace. L'étude de ces derniers éléments ne peut être entreprise que les faisant s'associer à d'autres familles radioactives, dont la désintégration engendre ces atomes instables et compense donc constamment leur perte par désintégration.

Si nous ne disposons que d'un seul atome d'un élément radioactif, nous ne saurions prédéterminer le moment de sa désintégration; mais lorsque le nombre de tels atomes est suffisamment grand, il s'en trouvera ceux qui se désintégreront à l'instant même, et d'autres qui auront devant eux des années de « vie ». De ce fait, pour caractériser une vitesse moyenne de désintégration, on utilise l'intervalle de temps au bout duquel la désintégration réduit de moitié une quantité donnée d'atomes, c'est la *période* ($t_{1/2}$).

La loi de la période se traduit par l'équation

$$\frac{dN}{N} = \lambda\, dt \text{ ou encore } N = N_0 e^{-\lambda t},$$

N_0 étant le nombre d'atomes de l'élément radioactif à l'instant initial; N, le nombre d'atomes au temps t; λ, la constante radioactive. D'une façon toute formelle, on devrait avoir pour $t = \infty$, $N = 0$, c.-à-d. qu'au bout d'un temps infini tous les atomes se seront désintégrés.

En prenant les logarithmes naturels des deux membres de la dernière équation et en notant que, pour $t = t_{1/2}$, $\frac{N_0}{N} = 2$, on trouve: $\lambda t_{1/2} = \ln 2 = 0{,}693$.

La grandeur λ, appelée *constante radioactive*, représente la probabilité de désintégration d'un atome donné par unité de temps; son inverse $1/\lambda$ s'appelle *vie moyenne* d'un atome. Plus la constante radioactive est grande, plus la vie moyenne de l'atome est petite, et plus courte est sa période $t_{1/2}$.

Connaissant λ, on peut trouver la période. Lorsqu'il s'agit d'éléments radioactifs de grande durée de vie, il est facile d'en calculer la période. On peut même, par simple comptage du nombre des scintillations que font apparaître sur un écran fluorescent les particules α émises par une masse connue d'un corps radioactif, déterminer l'ordre de grandeur de la constante radioactive (à condition, évidemment, de tenir compte de la répartition des particules α dans un angle solide). On connaît d'autre part une relation entre la valeur de λ et la longueur du trajet des particules α; on peut donc, mesurant la longueur du trajet, estimer la valeur de la constante radioactive λ.

Lorsqu'on connaît les valeurs de λ et de $t_{1/2}$ pour plusieurs éléments d'une famille radioactive (en principe il suffirait de connaître ces valeurs pour un seul élément), ainsi que les résultats d'une analyse chimique fixant les quantités relatives des corps radioactifs inclus dans un minerai par exemple, on peut facilement calculer les constantes radioactives des autres éléments de la même famille.

Considérons, par exemple, N_1 atomes d'un élément 1, caractérisé par une constante radioactive λ_1 que l'on supposera connue. Cet élément 1 se transforme en un élément 2, dont on cherche à déterminer la constante radioactive λ_2. L'analyse chimique indique que dans le mélange de ces deux éléments on trouve N_1 atomes d'élément 1 et N_2 atomes d'élément 2. Cela signifie que l'élément 2 se forme à partir de l'élément 1 à la même vitesse à laquelle l'élément 2 subit sa désintégration (donnant naissance à un élément 3):

$$\begin{array}{ll} 1 \rightarrow & 2 \rightarrow 3 \rightarrow \ldots \\ N_1 & N_2 \\ \lambda_1 & \lambda_2 \end{array}$$

La vitesse de désintégration est égale à λN. En égalisant les vitesses, nous obtenons:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$$

ou encore

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{N_2}{N_1},$$

si donc on connaît le rapport $\frac{N_2}{N_1}$ et λ_1, on pourra calculer λ_2 *).

4. Les familles radioactives

On connaît actuellement quatre familles radioactives; les parents en sont: uranium, thorium, actinium et neptunium, ce dernier étant un élément artificiel; le radium est membre de la famille de l'uranium.

Le radium est produit par désintégration du radon; le radon appartient au groupe des gaz rares; c'est un élément radioactif dont

---

*) Pour déterminer de très faibles durées de vie des noyaux, on fait appel à la relation d'incertitude d'Heisenberg (voir plus loin), selon laquelle il existe un rapport entre l'erreur commise sur la détermination de l'énergie («dispersion» des valeurs de l'énergie) et la vie moyenne (τ) d'un atome:

$$\tau\Gamma \approx \frac{h}{2\pi},$$

où h est la *constante de Planck* ; Γ, la gamme des valeurs de l'énergie des particules. On peut obtenir la valeur de Γ par la mesure des valeurs des énergies des particules expulsées par les atomes; si, par exemple, les valeurs des énergies des particules couvrent un intervalle de 750 eV, la vie moyenne sera de l'ordre de $9 \cdot 10^{-19}$ s.

la période est de 3,82 jours. La désintégration du noyau du radium peut être décrite par la réaction

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{222}_{86}Rn$$

Conformément à la loi du déplacement radioactif, la charge du noyau du radon est de deux unités inférieure à celle du radium, de sorte que son numéro devient 86, celui du radium étant 88. La masse de l'atome du radon est de quatre unités plus faible que celle du radium. La désintégration radioactive s'accompagne de l'éjection de particules α ou β. On connaît également d'autres réactions radioactives comportant: capture par le noyau d'un électron se trouvant au voisinage de celui-ci (capture K), fission d'un noyau lourd en deux ou trois fragments (fission spontanée), éjection d'un ou de deux noyaux d'hydrogène (réactions radioactives mono ou biprotoniques), etc.

Ces différents types de processus radioactifs sont plutôt rares et sont actuellement l'objet de recherches.

Les familles radioactives ont toutes pour parent un noyau stable et débouchent toutes sur la formation des noyaux de plomb.

La famille du thorium commence par le thorium $^{232}_{90}Th$; les masses atomiques de cette famille sont toutes divisibles par quatre. La famille de l'uranium $^{238}_{92}U$ comporte des éléments caractérisés par le fait que les masses des noyaux après division par quatre laissent un reste égal à deux. La famille de l'actinium-uranium $^{235}_{92}U$ comporte des éléments pour lesquels la division par quatre des masses des noyaux fait apparaître un reste égal à 3, et enfin la famille du neptunium est caractérisée par l'existence d'un reste égal à l'unité lorsqu'on divise les masses des noyaux par quatre. Ces différentes familles peuvent donc être désignées par le symbole: $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$. La suite des réactions radioactives se produisant dans chacune de ces familles est représentée fig. 10. Les parents de ces familles sont des éléments de la vie moyenne la plus longue, dont les périodes ont les valeurs suivantes.

Tableau 2

Elément	Période en années
Uranium-238	$4{,}5 \cdot 10^9$
Uranium-235	$7{,}13 \cdot 10^8$
Thorium-232	$1{,}4 \cdot 10^{10}$
Neptunium-237	$2{,}2 \cdot 10^6$

La famille du neptunium est composée d'éléments relativement instables; on ne les trouve plus dans la nature, car ils se sont complètement désintégrés, mais on peut les produire artificiellement à partir du neptunium.

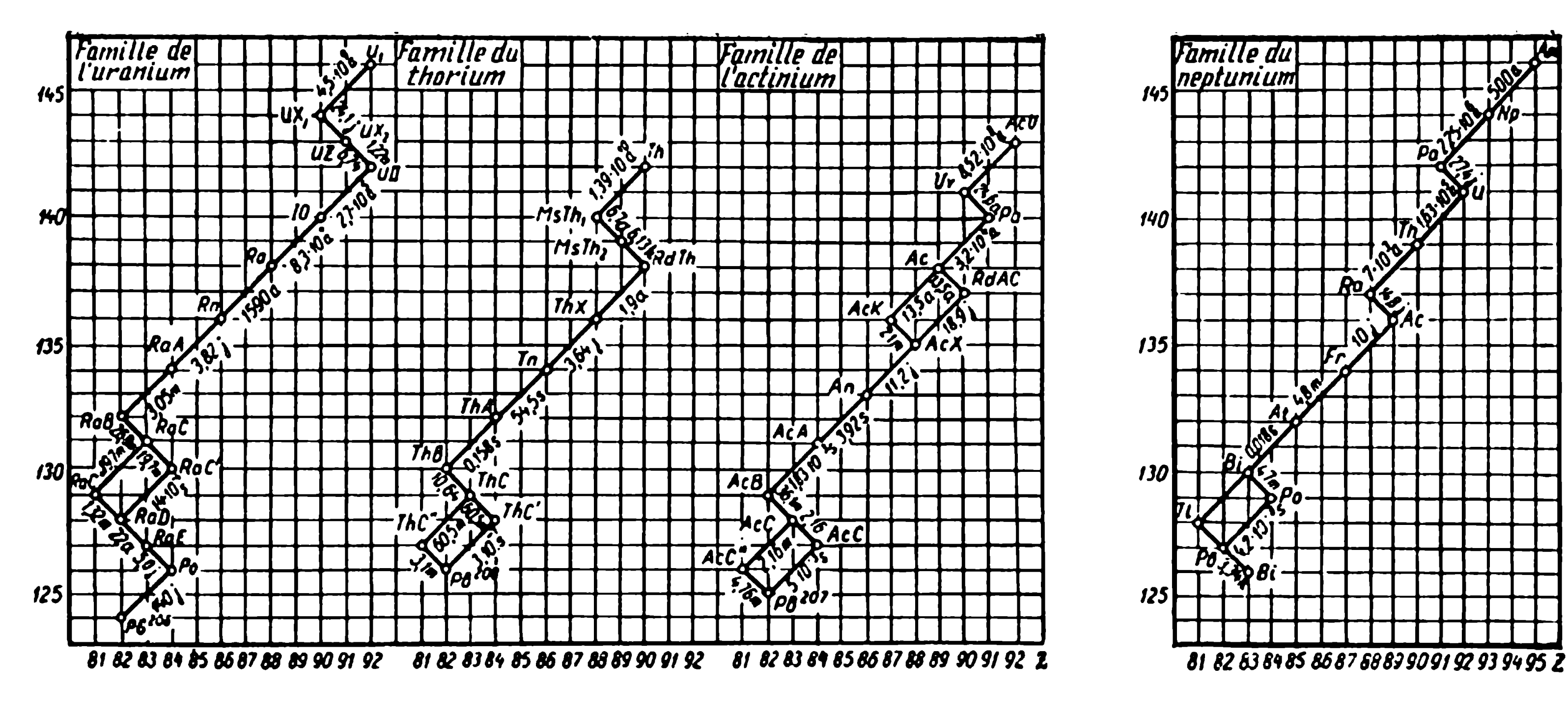


Fig. 10. Les familles radioactives

A mesure que les techniques d'investigation se perfectionnent, le nombre d'éléments faiblement radioactifs croît. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence une faible radioactivité naturelle pour les éléments samarium et néodyme; de même sont radioactifs les isotopes des éléments potassium ^{40}K, chrome ^{54}Cr, étain ^{124}Sn, vanadium ^{50}V, rubidium ^{87}Rb, cérium ^{192}Ce, platine ^{190}Pt, calcium ^{48}Ca, etc. Plus de 50 éléments possèdent des isotopes radioactifs naturels *).

Certains savants estiment que les noyaux de tous les éléments sont plus ou moins instables et doivent donc tôt ou tard se désintégrer. On connaît cependant des noyaux extrêmement stables pour lesquels on ne peut mettre en évidence aucune tendance à la fission ou à la radioactivité. Tel est, par exemple, le noyau du fluor ^{19}F.

5. Les transmutations radioactives

Au cours des premières années qui suivirent la découverte de la radioactivité on connaissait déjà plusieurs modes de désintégration d'un noyau: par émission de particules α, de particules β, de rayons γ. On devait découvrir par la suite nombre de particularités importantes des différents modes de désintégrations radioactives et procéder à l'étude des différents types de ces processus.

La désintégration β se traduit par trois processus: éjection d'un électron, éjection d'un positon et capture *K*. Ce dernier processus consiste en ce que le noyau gagne un électron de la couche *K*, couche du nuage électronique la plus proche du noyau (on observe parfois la capture par le noyau d'un électron de la couche *L* plus éloignée du noyau). Il est évident qu'après capture d'un électron la charge du noyau diminue d'une unité.

Lorsqu'au cours d'une transformation radioactive un quantum de rayonnement γ, au lieu d'être émis par l'atome, est capté par un des électrons circulant au voisinage du noyau, cet électron se trouve expulsé de l'atome; la lacune sera occupée par un autre électron provenant d'une couche électronique périphérique. Ce passage d'un électron d'une couche à l'autre s'accompagne d'une libération d'énergie correspondant à peu de chose près à un quantum X. Ce phénomène est appelé *conversion interne*.

D'une manière générale, un noyau donné peut se désagréger de différentes manières. On connaît des cas où, étudiant le comportement d'un élément radioactif donné, on pouvait constater qu'une partie des noyaux participait à la capture *K* et l'autre partie émettait des électrons (potassium $^{64}0$) ou des positons (prométium 142). Les noyaux de l'isotope ^{64}Cu peuvent assumer trois types de transmutation: éjection d'un électron, éjection d'un positon et capture *K*.

---

*) L'étude des isotopes et des réactions nucléaires a fourni énormément de renseignements sur les possibilités de combinaisons de nucléons. A l'heure actuelle, on connaît près de 1 200 noyaux différents. La majeure partie de ceux-ci sont instables, 900 d'entre eux sont radioactifs (la radioactivité est parfois extrêmement faible).

La stabilité des noyaux dépend du rapport du nombre de neutrons au nombre de protons. Pour les éléments, dont le numéro atomique est supérieur à 20, ce rapport devient supérieur à l'unité, car le nombre de neutrons commence à prédominer. L'étude de ce problème permit d'en conclure que les noyaux stables sont caractérisés par ce qu'il existe une relation simple entre la masse du noyau A et sa charge Z:

$$Z = \frac{A}{0{,}015A^{2/3} + 1{,}98}.$$

Mais lorsque les neutrons sont en surplus, un certain nombre se transforment en protons et l'isotope radioactif correspondant se trouve être instable, car ses noyaux éjectent des électrons. Lorsque le noyau comporte en surnombre des protons, il éjecte des positons.

Du fait de ces transmutations un noyau instable se transforme en un noyau relativement plus stable.

Les isotopes lourds des éléments dont la masse du noyau est supérieure à 140 sont susceptibles de subir une désintégration α, c.-à-d. d'éjecter des particules α. La force de liaison d'une particule α au noyau est très grande (de l'ordre de 25 millions d'eV); elle est de 2,5 fois plus grande que l'énergie d'une particule α éjectée du noyau.

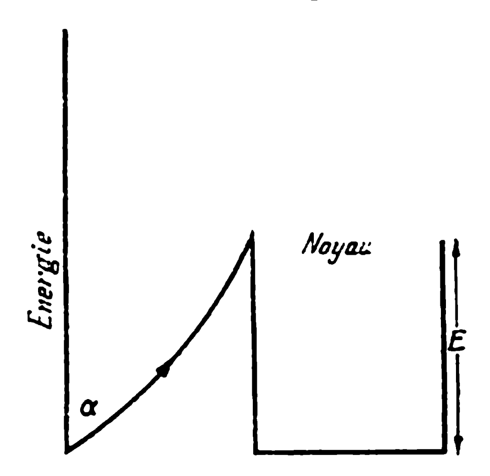


Fig. 11. Approche d'une particule α d'un noyau

Pour que la particule puisse pénétrer dans le noyau, elle doit franchir une «barrière énergétique» E. Cette même barrière s'oppose à l'expulsion de la particule α du noyau. La nature ondulatoire des particules leur confère le pouvoir de sortir du noyau même lorsqu'elles possèdent une énergie inférieure à E

Ne considérant les particules que comme des particules au sens commun du mot, c.-à-d. sans faire appel aux considérations de la mécanique ondulatoire, on ne trouve aucune explication au fait qu'une particule puisse s'échapper du noyau sans posséder une énergie suffisante pour surmonter les forces d'attraction exercées sur elle de la part des autres constituants du noyau.

Le schéma fig. 11 représente l'allure de l'accroissement de l'énergie potentielle lorsqu'une particule α s'approche d'un noyau. Toute particule, pour être éjectée du noyau, doit au préalable surmonter cette barrière de potentiel, de sorte que si son énergie est inférieure à la hauteur de cette barrière, son éjection devient impossible. Cependant, si on tient compte des propriétés ondulatoires que possède toute particule, il apparaît qu'il s'agit non plus d'une impossibilité absolue, mais d'une très faible probabilité d'un tel événement. Cela signifie que dans un nombre restreint de cas, une particule ne possé-

dant pas l'énergie requise pourra cependant s'échapper du noyau. Un tel processus est appelé l'*effet tunnel*, car il suggère l'idée du passage de la particule à travers la barrière de potentiel par un tunnel qui y serait creusé.

B. Djélétov étudia, en 1951, la désintégration radioactive par émission de protons. Dans certains cas particuliers, celui des noyaux d'atomes artificiellement créés, l'énergie de liaison du proton au sein du noyau est tellement faible que le proton est éjecté du noyau par le mécanisme de l'effet tunnel.

En 1962, on réalisa en U.R.S.S. la réaction de fusion des noyaux de nickel et d'oxygène:

$$^{58}Ni + ^{16}O \longrightarrow ^{74}Kr \longrightarrow ^{70}Kr + 4n + \gamma$$

L'isotope ^{70}Kr renferme un nombre relativement important de protons et constitue de ce fait un générateur de protons.

En plus des types de désintégrations radioactives que nous venons de citer, on connaît une émission biprotonique. L'activité biprotonique dont l'étude théorique a été effectuée, en 1961, par V. Goldansky consiste en un phénomène au cours duquel le noyau émet non pas un, mais deux protons. L'éjection d'une paire de protons s'observe dans le cas de certains éléments légers dont les noyaux renferment une proportion relativement importante de protons. La théorie considère comme possible une désintégration β double, c.-à-d. l'éjection de deux électrons ou de deux positons; ce processus n'a encore jamais été observé.

6. Le noyau atomique et les particules élémentaires

Il est extrêmement difficile de procéder à l'étude de la structure d'une particule aussi menue que l'est le noyau (son rayon est de l'ordre de 10^{-13} cm), et aux débuts de la physique atomique ce problème pouvait sembler inabordable.

Lorsque Rutherford, en 1919, dirigea un faisceau de particules α sur des molécules d'azote, il constata qu'occasionnellement les particules α arrivaient à pulser des protons des noyaux d'azote, autrement dit un noyau d'azote absorbant une particule α se désintégrait en donnant un noyau d'oxygène:

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N \longrightarrow ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O.$$

Ce schéma représente l'équation de la transmutation des éléments: l'azote et l'hélium se transforment en oxygène et en hydrogène.

La plupart des éléments sont constitués de mélanges physiques de corps simples possédant des masses atomiques différentes et des propriétés semblables. Ces différents corps simples sont appelés des *isotopes*; donc l'oxygène de masse atomique 17, obtenu à partir de l'hélium et de l'azote, n'est qu'un isotope de l'oxygène ordinaire. On arriva par la suite à communiquer aux particules α des énergies plus importantes que dans les expériences de Rutherford et accroître

de ce fait le nombre de collisions donnant lieu à la réaction ci-dessus. Les particules α portent chacune une charge positive et sont donc repoussées par les noyaux. C'est pour surmonter cette « barrière de potentiel » qu'on est obligé d'accélérer les particules α jusqu'à des vitesses très grandes à l'aide d'un champ électrique. Pour ce faire, on imagina un grand nombre de procédés forts astucieux. Un des dispositifs les plus efficaces est le *cyclotron* imaginé par Lawrence en 1934, dans lequel les particules chargées parcourant une trajectoire hélicoïdale traversent périodiquement une zone, où elles sont soumises à un potentiel accélérateur et accroissent de plus en plus leur vitesse. Le cyclotron permet d'accroître la vitesse des ions les plus divers. Ce dispositif joua un rôle de premier plan dans le développement de la physique nucléaire expérimentale.

Les particules α rapides permettent de réaliser un grand nombre de réactions nucléaires et contribuent ainsi à l'étude de la structure du noyau. Le fait que ces réactions donnent naissance à des protons signifie que le proton est un des constituants du noyau. On doit remarquer, d'une part, que la masse protonique est telle que la masse du nombre total de protons doit correspondre à peu de chose près à la masse atomique, mais, d'autre part, la charge effective du noyau ne peut être due aux protons seulement puisqu'elle est inférieure à la masse atomique. Or, on observe souvent que les désintégrations radioactives s'accompagnent de l'émission d'électrons (particules β). Ne devrait-on pas en conclure que le noyau est formé par des protons et des électrons? Pendant longtemps cette conclusion fut considérée comme valable. Ce n'est que l'étude des propriétés magnétiques des noyaux qui contraignit les savants à abandonner l'hypothèse affirmant que le noyau renfermait des électrons. Mais si le noyau ne comporte aucun électron, d'où pourraient provenir les électrons émis par les noyaux? C'étaient encore les particules α, qui rendirent de si grands services à Rutherford, qui permirent de résoudre ce problème.

En 1932, fut découverte par J. Chadwick une nouvelle particule, le *neutron*, possédant une masse à peu près protonique, mais dénuée de charge électrique. Pour obtenir ce neutron, on dirigea un faisceau de particules α sur une cible en béryllium. En fait un mélange de sels de radium et de béryllium constitue une source de neutrons. L'interaction de particules α et des noyaux de béryllium provoque la réaction

$$^{4}_{2}He + ^{9}_{4}Be \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

qui conduit à la formation d'un noyau de carbone et à l'expulsion d'un neutron (n).

L'étude des propriétés du neutron souleva bien des difficultés; en effet, le neutron étant insensible à l'action des champs électrique et magnétique et ne provoquant aucun effet d'ionisation dans l'air, sa détection est fort délicate. Cependant lorsqu'un neutron arrive à frapper un noyau d'hydrogène, il lui communique une partie de son énergie et ce noyau se trouve accéléré. Or, il est facile de détecter

le mouvement d'un proton, puisque celui-ci porte une charge électrique. On étudie donc les neutrons en dirigeant un faisceau sur un corps composé renfermant des atomes d'hydrogène (l'eau ou la paraffine) ; l'existence des neutrons se manifeste alors par l'apparition de protons. Les neutrons apparurent alors comme le constituant qui manquait jusqu'alors pour bâtir un noyau.

W. Heisenberg, D. Ivanenko et d'autres chercheurs émirent l'hypothèse selon laquelle tout noyau serait composé de protons et de neutrons. La somme des masses des protons et des neutrons serait égale à la masse du noyau et le nombre de protons déterminerait sa charge totale. L'idée générale de cette théorie s'avéra exacte, les neutrons et les protons sont effectivement des constituants du noyau, mais leur mode de coexistence ne put être précisé que petit à petit.

En 1932 encore, fut découverte une autre particule, le *positon*. Certains signes de son existence furent observés dans les expériences de D. Skobeltzyne. En 1928, P. Dirac, se basant sur des considérations théoriques, prédit l'existence des positons, mais ce n'est qu'en 1932 que C. Anderson arriva à les capturer. Le positon possède les mêmes propriétés que l'électron, mais porte une charge positive.

Dès lors le mystère des désintégrations β commence à s'éclaircir. L'idée maîtresse de la nouvelle conception consiste à affirmer que le proton et le neutron ne sont que deux états différents d'une seule et même particule que l'on bâptisa *nucléon*. Le passage de l'état protonique à l'état neutronique s'accompagne de l'émission d'un positon, tandis que le passage inverse produit l'émission d'un électron. On connaît en effet de nombreux cas de radioactivité $\beta+$ où des noyaux instables (produits artificiellement) émettaient des positons au lieu d'électrons.

L'interaction d'un positon avec un électron donne lieu au phénomène d'annihilation, terme qui signifie anéantissement et qui n'est pas très heureux. A la place de ces deux particules on voit apparaître deux ou trois *photons*. L'apparition d'un seul photon est à exclure car, dans ce cas, le principe de la conservation de l'impulsion serait en défaut. Chacun des deux photons possède une énergie qui, par application de l'équation d'Einstein, doit être équivalente à la masse de l'électron, soit 0,5 MeV environ. Le spin du positon est égal à $\frac{1}{2}$ (en unités $\frac{h}{2\pi}$), et son moment magnétique est évidemment antiparallèle à celui de l'électron.

A l'intérieur d'un noyau, le passage de l'état neutronique à l'état protonique et inversement se produit constamment et à une fréquence telle que dans le cas de noyaux normaux on n'arrive pas à détecter le moindre rayonnement. Cependant ces processus internes font qu'au sein du noyau le neutron est parfaitement stable, tandis qu'une fois éjecté du noyau il se décompose assez énergiquement (sa période est de 12,8 mn). Nous avons donc à considérer quatre particules: proton, neutron, électron et positon. Cependant, on n'en

est pas à la fin du compte. La physique atomique recèle de nombreux autres problèmes dont la solution impose l'apparition de particules très particulières.

Portons notre attention sur la vitesse avec laquelle se meuvent les électrons expulsés du noyau par désintégration β. On pourrait s'attendre à ce que tous les électrons aient la même vitesse, puisqu'ils sont tous produits par un seul et même processus. Mais en réalité on constate que les vitesses des particules β sont comprises dans une large gamme de valeurs. La désintégration β laisse apparaître non seulement un défaut du bilan énergétique du processus, mais encore une violation à la loi de la conservation du moment cinétique, car on n'arrive pas à restituer le spin du noyau père par la combinaison des spins des particules produites.

On doit se poser la question: où passe une partie de l'énergie des particules moins rapides? Les lois de la conservation de l'énergie et de l'impulsion seraient-elles violées? Ou bien, en plus des électrons, le noyau éjecterait-il une autre particule encore que l'on n'arrive pas à détecter?

En 1933, W. Pauli émit l'hypothèse de l'existence d'une particule très légère, électriquement neutre, qui emporterait, lors des désintégrations β, la part manquante de l'énergie. E. Fermi la bâptisa *neutrino*. Peu de temps après que Pauli émit son hypothèse, A. Leipunski démontra que la somme des impulsions du noyau et de l'électron est différente de zéro.

En admettant que la situation qui existe lorsqu'un noyau éjecte un électron soit analogue à celle qui existe lorsqu'un canon éjecte un obus, l'impulsion résultante du noyau et de l'électron devrait être nulle. Puisqu'il n'est pas ainsi, on doit conclure qu'en plus du projectile connu il doit y en avoir un second qui s'approprie la part manquante de l'impulsion. Par la suite, on découvrit d'autres cas encore où apparaissent des neutrinos. C'est ainsi que lorsqu'un noyau de l'isotope (^3He) absorbe un méson μ ($\mu + {}^3He \rightarrow {}^3He + \nu$), il apparaît un neutrino qui emporte une énergie de 100 millions d'eV environ, tandis que l'énergie emmagasinée dans les noyaux ^3He n'est que de 1,9 millions d'eV.

Une des caractéristiques essentielles du neutrino, qui rendit très ardue la recherche des preuves de son existence, est l'extraordinaire pouvoir pénétrant de cette particule *). B. Pontecorvo nota que le neutrino serait capable de traverser sans embûche une pièce de fonte d'une épaisseur un milliard de fois plus grande que la distance de la Terre au Soleil. C'est la raison des difficultés que l'on éprouve lorsqu'on essaie de capter cette particule. Ce n'est qu'en faisant appel à une pile atomique, qui est un puissant générateur de neutrinos,

*) La masse de repos du neutrino est nulle; sa masse est donc déterminée par son mouvement et de ce fait le neutrino n'interagit que très faiblement avec les autres particules. Le libre parcours moyen du neutrino est de l'ordre des dimensions de l'Univers.

que Raines et Cohen arrivèrent en 1957 à démontrer expérimentalement l'existence de cette particule.

Voyons maintenant comment les protons et les neutrons non seulement arrivent à coexister, mais encore à former une particule (le noyau d'un atome), caractérisée par une densité massique énorme (10^{14}-10^{15} g/cm^3). Les forces qui maintiennent les nucléons dans le noyau sont des forces très intenses d'une nature très particulière. Les physiciens durent constater une fois de plus que les lois du monde macroscopique ne peuvent satisfaire à décrire l'ensemble des propriétés de l'atome. Cependant, des analogies d'un caractère général furent profitables. Le comportement de l'électron dans un champ électrique peut être assimilé à l'interaction électron-photon. L'électron absorbe ou émet sans discontinuer des photons. Ce processus s'effectue à une cadence si élevée qu'il est théoriquement impossible de constater la moindre variation de l'énergie de ce système (s'il n'en était pas ainsi, l'énergie totale du système devrait croître lors de l'émission d'un photon et décroître lors de l'absorption d'un photon par l'électron, puisque le photon possède une énergie propre). Les processus de ce type sont appelés *processus virtuels*. Du fait que l'interaction électron-photon est un processus virtuel, il est théoriquement impossible d'observer la présence de photons ; et le principe de la conservation de l'énergie reste valable puisqu'il ne s'applique qu'aux grandeurs observables. D'autre part, si le système absorbe de l'énergie fournie par ailleurs, on arrive à rendre observables les photons produits. Par exemple, toute accélération du mouvement d'un électron s'accompagne de l'émission d'un rayonnement, c.-à-d. de la production de photons non plus virtuels mais bien réels. Ce genre de raisonnement fut appliqué à l'analyse des forces nucléaires. Dans les processus d'échange se déroulant au sein du noyau, le rôle joué par le photon dans l'exemple ci-dessus est maintenant assumé par des particules dont l'existence fut prévue par Yukawa (1935), les mésons π. Les mésons π furent découverts en 1947 par Powell et Occialini (12 ans après la découverte théorique de Yukawa).

Les mésons sont virtuellement émis ou absorbés par les nucléons qui de ce fait s'en trouvent « aimantés ». Donc, les *mésons* π ou *pions* jouent un rôle de premier plan dans la définition des *forces nucléaires* *). Les pions sont des particules de courte durée de vie (nous donnerons ci-dessous l'ordre de grandeur de leur vie en dehors du noyau), mais au sein du noyau, ils participent à des processus à ce point rapides que leur durée de vie est amplement suffisante

---

*) Les forces qui sont déterminées par un échange virtuel de pions ne sont pas les seules forces agissantes dans le noyau : on connaît des forces d'une nature différente. Il a été notamment établi que les nucléons interagissent par l'intermédiaire de forces spinales. C'est la raison pour laquelle l'énergie de liaison d'un proton à un neutron est plus grande lorsque les spins de ces particules sont parallèles que dans le cas où les spins sont antiparallèles. On connaît également des forces spin-orbitales dont l'étude est en dehors du cadre de ce livre.

pour qu'ils puissent assumer leurs fonctions de « cimentation » (fig. 12).

La destruction des pions donne naissance à des particules dont la masse est 206,76 fois plus grande que celle de l'électron. Ces particules appelées *mésons* μ ou *muons* sont instables et se désagrègent à leur tour en rayonnant de l'énergie et en produisant deux neutrinos d'un type particulier et un électron. On avait eu tort d'identifier

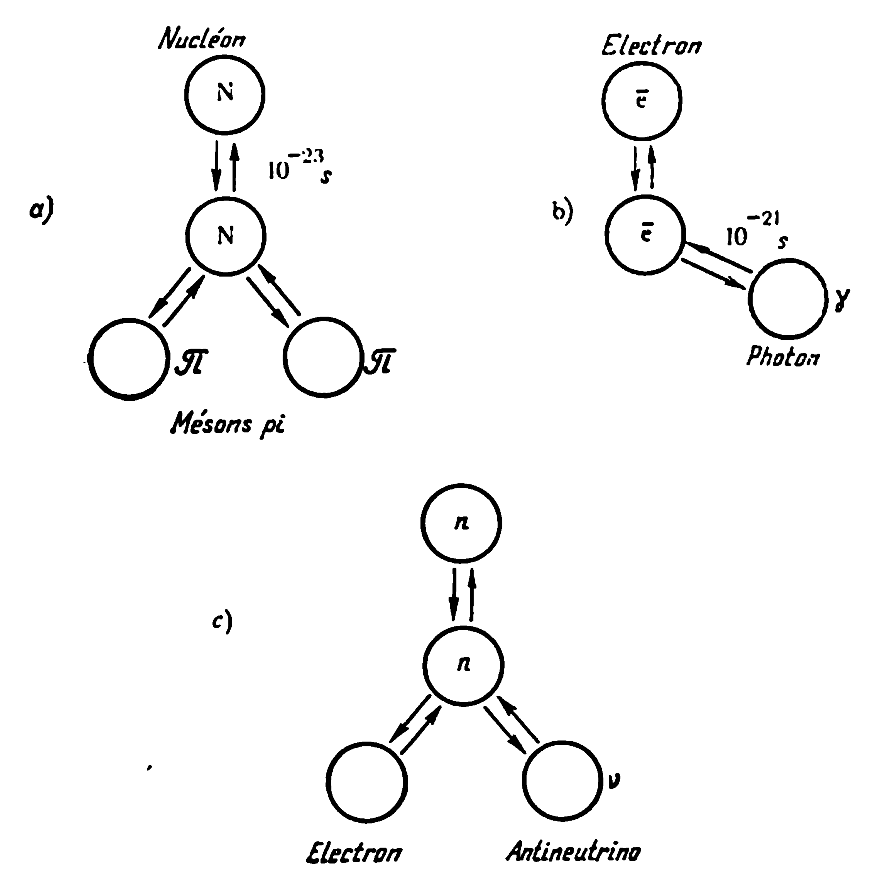


Fig. 12. Représentation schématique des principaux processus virtuels (d'après M. Gell-Mann et P. Rosenbaum):

a) un nucléon émet des pions virtuels (flèche dirigée vers le bas) et les réabsorbe tout aussitôt (flèche dirigée vers le haut): entre un acte d'émission et un acte d'absorption, il s'écoule 10^{-23} s; *b*) un électron émet et absorbe virtuellement des photons lorsqu'il interagit avec une onde électromagnétique: la durée caractéristique de ce processus est de l'ordre de 10^{-21} s. Le sens des flèches a la même signification que ci-dessus; *c*) un neutron émet et absorbe virtuellement un électron et un antineutrino; cette interaction est faible et de ce fait le processus est notablement plus lent, sa durée caractéristique est de 10^{-9} s

les mésons μ aux particules prévues par Yukawa (les mésons π). Le muon est doué d'un spin dont la valeur absolue est égale à celle de l'électron, mais de charge *e* ±. Lorsqu'un muon négatif se trouve capté par un atome, il peut s'y comporter pendant quelque temps comme un électron, en ce sens qu'il décrira une orbite dont le rayon est plus petit que le rayon d'une orbite électronique autant de fois que la masse du muon est supérieure à celle de l'électron. Lorsque le muon est électropositif, un électron peut circuler autour de lui

sur une certaine orbite, donnant ainsi naissance à un atome des plus étranges, où un électron lourd positif fonctionne comme le noyau et l'électron léger négatif assume sa fonction usuelle. Un tel atome est appelé *muonium*. Il fut créé en 1960 et, dans les années suivantes, on réussit à analyser son spectre.

A la suite d'une série de remarquables découvertes au cours desquelles on mit en évidence l'existence d'*antiparticules*, le nombre de particules connues augmenta sensiblement. L'étude des propriétés du positon démontra qu'il est une antiparticule relativement à l'électron. On ne savait cependant pas encore si c'était un cas exceptionnel ou si, au contraire, l'existence d'antiparticules devait être un phénomène général. Les études expérimentales ultérieures démontrèrent que l'existence d'antiparticules est une des caractéristiques du microcosme et qu'à toute particule correspond une antiparticule (à l'exception du photon et du méson π neutre) caractérisée par une charge de signe contraire. Ce dernier terme est tout conventionnel et signifie l'existence d'une grandeur qui ne peut être détruite, qui ne peut assumer qu'une valeur déterminée et n'est caractérisée que par son signe. Les circonstances dans lesquelles apparaissent les antiparticules sont plutôt curieuses. Un antiproton se forme lorsqu'un proton possédant une énergie supérieure à 5,6 milliards d'eV entre en collision avec un autre proton. Cette nouvelle particule possède une masse égale à celle du proton, mais douée d'une charge négative. La collision d'un proton et d'un antiproton devrait donner lieu à une neutralisation réciproque de leurs charges électriques. C'est ce qui se produit en fait, mais il y apparaît un neutron et un antineutron. Ce type d'interaction peut procéder par différentes voies et donner lieu à une série de transformations, avec production de pions à un stade intermédiaire et aboutissant à l'apparition de photons, de neutrinos et d'antineutrinos. On observe une série analogue de transformations lors de l'annihilation de la paire neutron-antineutron. Puisque le neutron et le proton ne sont que des états différents (deux états se distinguant par l'état de charge électrique) d'une seule et même particule, il serait plus logique de parler de nucléons et d'antinucléons et les exemples ci-dessus concerneraient alors l'annihilation d'une paire nucléon-antinucléon.

Examinons de plus près le comportement des neutrinos et des antineutrinos. Lorsqu'un neutron se transforme en proton, on obtient un antineutrino ($\tilde{\nu}$):

$$n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}.$$

Cette réaction se produit dans les réacteurs nucléaires. La transformation d'un proton en neutron avec émission d'un positon donne naissance à un neutrino (ν):

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu.$$

Ces deux espèces de neutrinos se distinguent par leurs propriétés. En ce qui concerne la différence de l'état de charge, elle se réduit

probablement à une différence du sens de la rotation propre, le neutrino se caractérisant par une rotation de la droite vers la gauche et l'antineutrino par une rotation de la gauche vers la droite. Cette distinction ne serait-elle pas parfaitement insignifiante? Sommes-nous en droit d'affirmer que chacune de ces particules affectionne tout particulièrement un sens de rotation déterminé? Il serait plus vraisemblable d'admettre que pour toute particule les probabilités

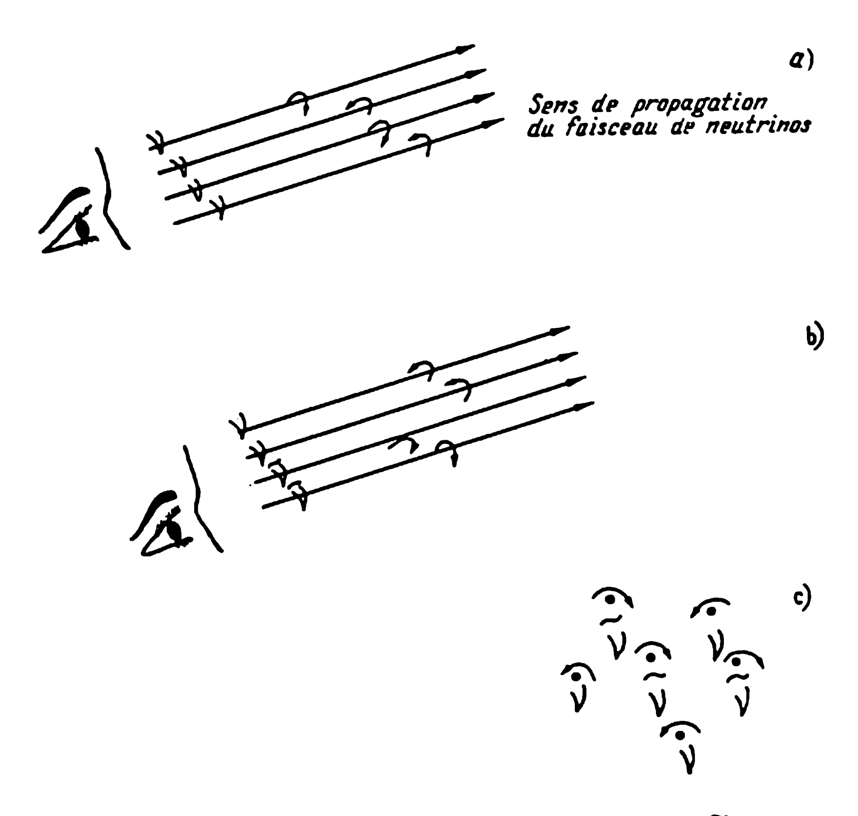


Fig. 13. Neutrinos (ν) et antineutrinos ($\tilde{\nu}$)

Les droites fléchées indiquent le sens de propagation des particules; les courbes fléchées en indiquent le sens de rotation; *a*) schéma correspondant au cas où tous les neutrinos seraient identiques; *b*) situation de fait; *c*) même situation qu'en *b* vue en plan

de rotation dans un sens ou dans l'autre devraient être égales. Mais Lee et Yang démontrèrent en 1957 qu'il n'en est pas ainsi dans le cas des interactions faibles.

L. Landau exprima l'idée que la nature doit obéir à une loi de la symétrie d'un caractère très général. Un phénomène doit rester invariable si simultanément on permute le sens de rotation et substitue une antiparticule à une particule. De ce fait, dans un faisceau de neutrinos il serait naturel de trouver non pas une division en particules dextrogyres et lévogyres, mais bien une division en deux groupes: les neutrinos tournent de la droite vers la gauche et les antineutrinos, de la gauche vers la droite (fig. 13). Il serait possible

de trouver d'autres différences entre les neutrinos et les antineutrinos *).

Les particules élémentaires obéissent aux lois générales de la conservation de l'énergie, de l'impulsion, du moment cinétique et de la charge électrique.

Or, puisque la substance nucléaire ne peut être ni créée ni détruite, le nombre total de nucléons est constant, de sorte que si dans un processus il se forme un proton, un antiproton doit apparaître nécessairement.

Les processus auxquels participent les particules élémentaires sont réversibles. Cette remarquable propriété permet de prévoir le déroulement de différentes transformations. M. Gell-Mann et P. Rosenbaum citent un exemple particulièrement simple du mode d'utilisation de ces propriétés. Soit un processus au cours duquel un pion se forme par décomposition d'un proton (processus de Yukawa):

$$p \to p + \pi^0 \text{ et } p + \pi^0 \to p.$$

C'est un processus virtuel. Remplaçons nos particules par des antiparticules (π^0 restent inchangés) et faisons passer le proton dans le second membre sous forme d'antiparticule: $\pi^0 = p + \tilde{p}$. Un proton interagit avec un antiproton en donnant deux photons (annihilation): $p + \tilde{p} = \gamma + \gamma$ et $\pi^0 \to \gamma + \gamma$. En fait, le pion se désagrège en deux photons.

Le nombre de particules dites élémentaires est suffisamment grand. Ce sont les photons de spin 1, un groupe de particules légères ou *leptons*: électron, neutrino, neutrino muonique, muon, pions (neutres et électropositifs), ainsi que les antiparticules correspondantes (à l'exclusion du pion neutre). On connaît également des *mésons K* ou *kaons*, dont la masse est mille fois plus grande que celle de l'électron, et les antiparticules correspondantes. Vient ensuite le groupe de particules lourdes ou *baryons*: proton et neutron, et les antiprotons et antineutrons. Les kaons et pions ont un spin nul, tandis que toutes les autres particules possèdent un spin $^1/_2$. Une valeur de spin égale à $^1/_2$ est caractéristique des particules appelées *fermions*: électron, muon, proton et neutron. Les particules, dont le spin a pour valeur l'unité, sont appelées *bosons*: photon et pion. Ces dénominations proviennent de ce que le premier groupe de particules obéit aux lois de la statistique de Fermi (répartition de Fermi) et le second à la statistique de Bose. La durée de vie (c.-à-d. la stabilité) des particules est indiquée dans le *Tableau 3*.

Les particules que nous venons de citer sont loin d'épuiser la liste des particules que l'on étudie dans la physique de l'atome. On connaît tout un groupe de particules portant le nom de *hypérons* dont la masse est de 2 000-3 000 fois celle de l'électron et la durée

*) L'étude de la décomposition des muons montre qu'il existe un *neutrino muonique*, possédant des propriétés différentes de celles que nous venons de voir, mais doué, lui aussi, de charge et de masse de repos nulles.

Tableau 3

Propriétés de quelques particules élémentaires

Particule	Masse (g)	Charge (C)	Spin	Vie moyenne (s)	Réaction de désintégration
Photon γ	0	0	1	∞	—
Neutrino ν	0	0	1/2	∞	—
Antineutrino $\tilde{\nu}$	0	0	1/2	∞	—
Electron e^-	$9,106 \cdot 10^{-28}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2	∞	—
Positon e^+	$9,106 \cdot 10^{-28}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2	∞	—
Muon μ^-	$1,885 \cdot 10^{-25}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2	$2,2 \cdot 10^2$	$\mu^+ \longrightarrow e^+ + \nu + \tilde{\nu}$
Antimuon $\tilde{\mu}^-$	$1,885 \cdot 10^{-25}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$\mu^- \longrightarrow e^- + \nu + \tilde{\nu}$
Pion π^0	$2,410 \cdot 10^{-25}$	0	0	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$\pi^0 \longrightarrow 2\gamma$
Pion π^+	$2,49 \cdot 10^{-25}$	$+1,6 \cdot 10^{-9}$	0	$2,56 \cdot 10^{-8}$	$\pi^+ \longrightarrow \mu^+ + \nu$
Antipion π^-	$2,49 \cdot 9^{-25}$	$-1,6 \cdot 10^{-9}$	0	$2,56 \cdot 10^{-8}$	$\pi^- \longrightarrow \mu^- + \nu$
Kaon K^0	$8,81 \cdot 10^{-25}$	0	0	de 10^{-8} à 10^{-10}	$K^0 \longrightarrow \pi^+ + \pi^-$, etc.
Kaon K^+	$8,81 \cdot 10^{-25}$	0	0	de 10^{-8} à 10^{-10}	$K^+ \longrightarrow 2\pi^+ + \pi^-$, etc.
Kaon K^-	$8,81 \cdot 10^{-25}$	0	0	de 10^{-8} à 10^{-10}	—
Proton p	$1,670 \cdot 10^{-24}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2		—
Antiproton $\tilde{p}$	$1,670 \cdot 10^{-24}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	1/2		—
Neutron n	$1,673 \cdot 10^{-24}$	0	1/2	10^3	$n \longrightarrow p + e^- + \tilde{\nu}$
Antineutron $\tilde{n}$	$1,673 \cdot 10^{-24}$	0	1/2	10^3	—

de vie de l'ordre de 10^{-10} s. M. Markov admet que ces particules ne seraient que des nucléons à l'état excité. La théorie n'est pas en mesure de décider si d'autres particules encore ne pourraient exister et éprouve de grandes difficultés pour trouver un système de classement des particules existantes. Les physiciens sont d'avis qu'il y a trop de particules différentes et on devra procéder dans un proche avenir à une vaste synthèse des résultats acquis.

On se doit poser la question suivante: le noyau constitue-t-il une masse « continue » ou bien possède-t-il une structure propre? Ce problème dont l'étude expérimentale est des plus ardues commence à s'éclaircir. On trouve au sein du noyau une série de niveaux énergétiques occupés par des nucléons appariés, c.-à-d. par des paires formées d'un proton et d'un neutron. Les spins de ces nucléons sont antiparallèles. Chaque niveau énergétique ne peut être occupé que par un nombre limité de paires. Lorsqu'un niveau donné se trouve rempli, le noyau devient stable. Dans les noyaux lourds, les niveaux inférieurs sont occupés par les neutrons; notons que dans les noyaux lourds la quantité relative de neutrons est plus importante que dans les noyaux légers. Les neutrons ne sont stables au sein des noyaux que parce qu'ils participent constamment à des interactions neutron-proton et proton-neutron, s'effectuant par échange de pions chargés et qui sont tellement rapides que les neutrons n'arrivent pas à se décomposer. Dans la désintégration des noyaux d'uranium dans le réacteur atomique on obtient des noyaux de masse moyenne. Dans ces noyaux les niveaux énergétiques inférieurs sont occupés par des paires nucléoniques, de sorte que les neutrons sont forcés d'occuper des niveaux plus élevés. Dans ces conditions les interactions neutron-proton sont plus faibles et les neutrons se transforment plus souvent en protons, et ceci par désintégration spontanée responsable de l'apparition d'un proton, d'un électron et d'un antineutrino. C'est la raison pour laquelle les fragments de fission de l'atome lourd d'uranium sont radioactifs par émission de rayons β.

Un autre problème important concerne la structure des nucléons. D'après ce que l'on peut déduire des résultats obtenus par R. Hoffstadter, les nucléons ont une enveloppe peu dense, nuage mésonique ayant un rayon de $0{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm, et une région centrale plus dense (le cœur). Le cœur du proton porte 12 % environ de la charge positive. Le cœur du neutron peut porter une charge négative et l'enveloppe, une charge positive. L'antiproton et l'antineutron possèdent une structure identique, sauf que le signe du cœur et celui du nuage mésonique sont inversés.

7. Les réactions nucléaires

Les *réactions nucléaires* sont provoquées par une interaction d'un noyau atomique avec une particule élémentaire ou avec un autre noyau d'un atome moins lourd. Dans le cas le plus général on

considère un processus dans lequel un noyau cible est bombardé par un flux de neutrons, de protons, de particules α (noyaux d'hélium) ou même par des noyaux relativement lourds, des noyaux de carbone par exemple.

Lorsque la particule projectile porte une charge positive, celle-ci rend difficile l'interaction de la particule avec le noyau cible, du fait des forces répulsives s'exerçant entre des charges de même signe; si le choc n'est pas frontal, on devra également tenir compte des forces centrifuges qui commencent à se manifester alors.

Seules les particules douées d'une importante énergie peuvent donc participer aux réactions nucléaires. Ce fait est analogue à celui que l'on observe dans les réactions chimiques élémentaires; on appelle *chimiquement actives* les molécules (ou les atomes) possédant un certain excédent d'énergie dite *énergie d'activation*. Dans les réactions nucléaires l'excédent d'énergie que doivent posséder les particules chargées est très important: 15 millions de volts pour la réaction de formation d'un deuton à partir de deux protons. Cependant, lorsque la particule projectile ne porte aucune charge électrique (cas du neutron), la probabilité de son interaction avec un noyau cible sera grande même pour des énergies faibles. Une augmentation d'énergie déterminée par un accroissement de la vitesse de déplacement de la particule aura dans ce cas un effet adverse. Les neutrons trop rapides, ne pouvant séjourner auprès des noyaux cibles, n'ont pas le temps de réagir avec eux, ce qui réduit la vitesse de la réaction nucléaire. C'est la raison pour laquelle ce sont les réactions des noyaux les plus divers avec les neutrons lents qui fournissent des renseignements précieux sur l'évolution des réactions nucléaires. L'utilisation de particules chargées pour le bombardement des cibles exige la mise en œuvre d'équipements compliqués et coûteux nécessaires pour accélérer les particules jusqu'à des vitesses suffisantes pour surmonter la barrière énergétique entourant les noyaux cibles et pénétrer dans ceux-ci.

La caractéristique générale d'une réaction nucléaire est la formation d'un *noyau composé*, c.-à-d. du noyau cible auquel s'est incorporée la particule projectile. Les dimensions des noyaux atomiques sont très faibles (de 10^{-12} à 10^{-13} cm), ce qui fait que le temps de traversée du noyau par la particule projectile est extrêmement court (10^{-22} s). Cet intervalle de temps est appelé la « durée nucléaire caractéristique ». En fait, la particule incidente réagit avec le noyau pendant un laps de temps qui est des dizaines et des centaines de millions de fois plus long que la durée caractéristique, ce qui fait que la durée de vie d'un noyau composé atteint de 10^{-16} à 10^{-15} s.

Pendant ce laps de temps l'énergie apportée par la particule incidente se répartit parmi les nucléons du noyau. L'accumulation sur un seul nucléon d'une énergie suffisante pour son éjection hors du noyau est un événement peu probable et de ce fait le noyau composé subsiste pendant quelque temps avec son excédent d'énergie, donc dans un état excité. Dans certains cas, le noyau composé passe de

l'état excité à l'état normal en perdant l'excédent d'énergie sous forme de rayons γ. Ce type de réaction s'appelle *capture*.

Il importe peu de quelle manière fut réalisé l'état excité du noyau, aussi les réactions provoquées par le bombardement par les particules α, les protons ou les neutrons sont, elles, semblables et ne se distinguent que par les valeurs des énergies requises pour surmonter la barrière électrostatique créée par les forces répulsives.

Les faibles dimensions du noyau atomique liées à une énorme densité de la matière nucléaire, atteignant 10^{14} g/cm^3, témoignent de l'existence de forces colossales utilisées pour comprimer les parties constituantes du noyau et lui conférer la stabilité nécessaire. Cependant, l'équilibre régnant au sein du noyau peut être rompu soit par des actions externes, telles l'incorporation dans le noyau d'une particule étrangère (particule α, neutron ou proton), soit du fait du processus de répartition d'énergie se passant dans la profondeur même du noyau, processus au sujet duquel on ne dispose encore que de données fort incomplètes.

Lorsque l'équilibre du noyau s'est trouvé perturbé, le noyau passe d'abord à un état excité, puis il se produit son réarrangement, ce qu'il est convenu d'appeler *réaction nucléaire* ou *transmutation nucléaire*.

A la place du noyau père et de la particule projectile on trouve un autre noyau, la transformation s'accompagnant souvent de l'émission d'une particule autre que la particule projectile.

Fait extraordinaire, il apparut que dans ces réactions la somme des masses des particules initiales n'était pas égale à la somme des masses des particules finales. On sait que la variation E d'une réserve d'énergie est équivalente à une variation de masse égale à E/c^2, et inversement, si la masse varie d'une valeur M, cette variation de masse équivaut à une variation de la réserve d'énergie égale à Mc^2 (loi de l'équivalence de la masse et de l'énergie d'Einstein). Les réactions chimiques ne s'accompagnent que d'une variation infime de la masse des corps participant à une réaction, que l'on ne saurait estimer par une pesée aussi exacte soit-elle; il est naturel que la variation de masse soit infime, puisque l'effet énergétique des réactions chimiques est lui-même infime *). Il en va tout autrement dans le cas des réactions nucléaires. Dès les premières recherches sur les transformations radioactives les chercheurs furent troublés par l'énorme quantité d'énergie libérée lors de la désintégration des noyaux des corps radioactifs naturels (radium, polonium, etc.). L'échelle énergétique des réactions nucléaires est des millions de fois plus grande que celle des réactions chimiques élémentaires et on peut donc nettement observer les variations de masse des corps participant aux réactions. La transformation de quatre protons en un noyau d'hélium $4H \rightarrow {}^4He$ s'accompagne d'une diminution de

*) L'effet thermique accompagnant la formation d'une mole de CO_2 vaut 94 kcal, ce qui correspond à une variation de masse égale à $4{,}39 \cdot 10^{-9}$ g.

la masse des particules (*défaut de masse*) égale à 0,028 unité de masse (échelle du carbone), ce qui correspond à la libération d'une quantité énorme d'énergie: $0,25 \cdot 10^{20}$ erg/mole:

$$E = (4 \cdot 1,008 - 4,004)\, c^2 = 0,028\, c^2 = 0,25 \cdot 10^2.$$

Exprimé en calories, le bilan énergétique de la transformation de 4 g d'hydrogène en hélium représente $6,4 \cdot 10^8$ kcal. Dans les réactions chimiques ordinaires la chaleur dégagée ou absorbée ne représente que quelques centaines de kilocalories par mole. L'échelle de l'énergétique nucléaire est donc réellement des millions de fois plus grande que l'échelle de l'énergétique moléculaire.

La loi de l'équivalence de la masse et de l'énergie fut confirmée par l'étude de la réaction nucléaire entre protons et noyaux du lithium. Cette réaction produit deux noyaux d'hélium (deux particules α) dont l'énergie déterminée expérimentalement est égale à 17 MeV. Les protons possèdent une énergie de 0,3 MeV. Le défaut de masse résultant de la réaction:

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2\,^{4}_{2}\mathrm{He}$$

représente $7,01600 + 1,00782 - (2 \cdot 4,00260) = 0,01862$ unité de masse atomique. C'est une valeur fort importante, puisque par réaction de 7 g de lithium avec 1 g d'hydrogène le défaut de masse atteint 18,62 mg, masse qui peut être déterminée à l'aide d'une balance grossière. En posant qu'une unité de masse équivaut à 930 MeV, nous trouvons que le défaut de masse considéré équivaut à une énergie égale à

$$930 \cdot 0,01862 = 17,3 \text{ MeV}$$

qui représente la somme de l'énergie de deux particules et de l'énergie du proton.

On exprime les défauts de masse résultant des réactions nucléaires soit en unités de masse atomiques, soit en valeurs de Mc^2. La masse de l'électron étant 1 840 fois plus petite que l'unité de masse atomique, la grandeur 1 840 Mc^2 représente l'énergie libérée lorsque la masse décroît d'une unité de masse; pour la réaction de formation de l'hélium, l'énergie libérée sera alors:

$$E = 0,028 \cdot 1\,840\, Mc^2 = 52\, Mc^2.$$

L'unité de Mc^2 est égale à l'énergie cinétique qu'un électron acquiert sous l'action d'une différence de potentiel de 510 000 V, soit $5,1 \times 10^5$ eV = 0,51 MeV. Donc la réaction considérée ci-dessus dégage une énergie égale à $0,51 \cdot 52 = 26,52$ MeV. On utilise également l'unité dite atomique d'énergie. Cette unité représente l'énergie équivalant à une variation de masse égale à l'unité de masse atomique; cette dernière étant égale à $1,67 \cdot 10^{-24}$, l'unité atomique d'énergie vaut:

$$1,67 \cdot 10^{-24} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ MeV}.$$

Plus l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de ses constituants (neutrons et protons) est grande, plus le noyau sera stable. La formation d'un noyau de deutérium (*deuton*), à partir d'un proton et d'un neutron, donne lieu à une variation de masse égale à

$$p \quad + \quad n \quad = d$$

$$1{,}007596 + 1{,}008986 - 2{,}014194 = 0{,}002388.$$

Ce défaut de masse équivaut à une énergie de 2,2 MeV. Si on incorpore à un deuton encore un neutron, on obtient un noyau de tritium (*triton*) ; l'énergie de fixation d'un deuxième neutron est plus grande que celle répondant à la fixation du premier et vaut 6,72 MeV.

Le triton est un noyau relativement stable, dont la désintégration fournit un noyau ^{3}He et un électron et s'accompagne d'un faible dégagement d'énergie ($19{,}2 \cdot 10^{3}$ eV).

L'*énergie de liaison du noyau* est l'énergie libérée par désintégration du noyau en ses constituants élémentaires : protons et neutrons.

L'énergie de liaison d'un noyau de l'oxygène (^{16}O) vaut 128 MeV, celle d'un noyau de l'aluminium, 224 MeV, du chlore, 298 MeV, du xénon, 1 096 MeV. Ces valeurs illustrent l'exceptionnelle solidité de la majorité des noyaux. La solidité d'un noyau dépend du nombre de nucléons. Ce sont les noyaux dont le nombre de masse est compris entre 40 et 100, qui sont les plus solides. L'énergie de liaison rapportée à un nucléon est comprise entre 8,7 MeV (noyaux les plus stables) et 7,5 MeV pour l'uranium. Il ressort des chiffres cités que les noyaux légers sont moins solides, leur énergie de liaison par nucléon peut s'abaisser jusqu'à l'unité. Les plus grandes valeurs de l'énergie de liaison s'observent dans les noyaux comportant un nombre pair de protons et de neutrons (noyaux pair-pair) ; les noyaux pair-impair sont déjà moins stables et les noyaux impair-impair le sont encore moins. Ce comportement doit être attribué à des propriétés spécifiques des forces intranucléaires auxquelles sont soumis les nucléons au sein des noyaux.

L'énergie d'excitation du noyau composé résultant d'une réaction nucléaire est également fort importante. Lorsqu'un neutron, par exemple, excite un noyau atomique ayant un nombre massique voisin de 100, l'énergie qui s'accumule dans le noyau atteint 10 MeV environ ; il revient donc à chaque nucléon du noyau une énergie de l'ordre de 0,1 MeV, ce qui équivaut à une température de un milliard de degrés ; c'est donc la température d'un noyau composé.

Comparant un noyau à une goutte liquide, à laquelle le noyau ressemble par certaines propriétés, on dit parfois que des particules s'évaporent d'un noyau excité.

Nous nous proposons de passer en revue les principaux *types de réactions nucléaires* *).

Les *transmutations des particules élémentaires* s'accompagnent d'effet énergétique important. La transformation d'un neutron en proton qui s'accompagne de l'apparition d'un électron et d'un antineutrino :

$$n \rightarrow p + \overset{-}{e} + \tilde{\nu}$$

libère 18 millions de calories environ (7,829 MeV).

Le neutron est donc moins stable que le proton et hors du noyau se transforme spontanément en proton, avec une période égale à 12 mn. Le défaut de masse correspondant à cette transformation est de 0,0008409; la majeure partie de l'énergie équivalente est emportée par l'électron qui dans ce type de transformation est éjecté avec une très grande vitesse initiale. La transformation inverse :

$$p \rightarrow n + \overset{+}{e} + \nu$$

est liée à une absorption d'énergie et donne naissance à un neutrino.

Les neutrons s'incorporent aisément aux noyaux les plus divers et la fission du noyau composé s'accompagne de l'émission de rayons γ ou de l'éjection de particules chargées. Les réactions par absorption de neutrons qui donnent lieu à une émission de rayons γ se réalisent particulièrement bien avec les *neutrons thermiques* (neutrons possédant l'énergie de l'agitation thermique des particules du milieu). Cependant pour que le noyau ayant absorbé un neutron puisse éjecter une particule chargée, le neutron projectile doit avoir une énergie plus grande que dans le cas ci-dessus. Cela tient à ce que la particule éjectée doit surmonter d'abord la barrière de potentiel créée par les forces intranucléaires qui cherchent à retenir la particule. La hauteur de cette barrière de potentiel atteint plusieurs millions d'électron-volts. Pour les particules α la barrière de potentiel dans un noyau de carbone est de 3,1 MeV, et dans un noyau de plomb elle est de 21,8 MeV ; une particule α aura donc bien du mal à s'échapper d'un noyau de plomb. Différents isotopes fort importants pour les applications pratiques (^{32}P, ^{14}C, ^{35}S) furent produits dans les réactions s'accompagnant d'une éjection de protons ou de particules α. Ce type de réactions est caractéristique des noyaux des isotopes légers, par exemple :

$$^{24}_{12}Mg + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na + ^{1}_{1}H$$

*) Pour désigner les atomes jouant le rôle de cible ou ceux qui sont les produits d'une réaction nucléaire se déroulant dans le noyau cible, nous utiliserons les symboles chimiques correspondants : H protium, D deutérium, T tritium, He hélium, etc. Pour désigner les particules projectiles, on utilise les lettres suivantes : *p* proton, *d* deuton, *n* neutron, α particule alpha, $\overset{-}{e}$ électron ; on désigne souvent les électrons rapides par le symbole $\overset{-}{\beta}$, les positons par $\overset{+}{\beta}$ ou $\overset{+}{e}$, le neutrino et l'antineutrino par ν et $\tilde{\nu}$.

Dans le cas d'éléments dont les noyaux ont des masses moyennes, on observe une diffusion inélastique d'une partie des neutrons, cela signifie qu'un noyau ayant absorbé un neutron projectile en éjecte un autre, mais conserve son état d'excitation; ce n'est qu'ensuite que se produit une émission de rayons γ et le noyau revient à l'état normal.

On observe parfois des captures telles que

$${}^{27}_{13}\mathrm{Al}+{}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{28}_{13}\mathrm{Al}+\gamma$$

Le noyau d'aluminium qui est produit dans cette réaction est radioactif; l'isotope l'est également. Les réactions provoquées par les neutrons donnent souvent naissance à des noyaux radioactifs instables et constituent de ce fait un procédé de production d'éléments radioactifs artificiels, largement utilisés dans différents domaines scientifiques et techniques.

Les *réactions par capture de protons* permettent de produire des émissions de rayons γ de grande intensité et sont donc utilisées en qualité de source de rayons γ. Telle est la réaction entre les noyaux de lithium et les protons, qui produit une radiation de 17 MeV d'énergie:

$${}^{7}_{3}\mathrm{Li}+p \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}+d$$

Aux températures extrêmement élevées qui règnent dans les profondeurs des étoiles, il se produit des réactions nucléaires dont le résultat est la transformation de quatre protons en un noyau d'hélium. Une de ces réactions est connue sous le nom de *cycle protonique* et correspond au schéma:

$$^{1}\mathrm{H} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{2}\mathrm{D} + \text{positon} + \text{neutrino}$$
$$^{2}\mathrm{D} + {}^{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{3}\mathrm{He} + \gamma$$
$$^{3}\mathrm{He} + 3\mathrm{He} \rightarrow {}^{4}\mathrm{He} + 2{}^{1}\mathrm{H}$$

Cette réaction de synthèse de l'hélium constitue une puissante source d'énergie assurant l'équilibre énergétique de l'étoile. Ces réactions assurent également la constance de la température du Soleil.

Un deuton d comporte un neutron et un proton, assez lâchement liés, puisque l'énergie de liaison n'est que de 2,22 MeV. Cette valeur relativement faible de l'énergie de liaison est déterminée par les dimensions du deuton qui sont supérieures au rayon d'action des forces nucléaires.

Le champ du noyau de l'atome vers lequel se dirige le deuton repousse le proton mais n'exerce aucune influence sur la pénétration dans le noyau du neutron associé; du fait de la faible liaison de ces particules dans le deuton, cette liaison se rompt, le neutron est capturé par le noyau et le proton est rejeté. Cette particularité du mode d'interaction explique pourquoi ces réactions s'accompagnent

souvent d'une éjection de protons. A titre d'exemple citons les réactions :

$$^{31}P + d \longrightarrow {}^{32}P + p$$

$$^{6}_{3}Li + d \longrightarrow {}^{7}_{3}Li + p \quad \text{(transformation lithium léger} \longrightarrow \text{lithium lourd)}$$

Les réactions provoquées par les deutons permirent de produire l'isotope d'hélium ^{3}He et de procéder à la synthèse du tritium :

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D \longrightarrow {}^{3}_{2}He + n$$

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D \longrightarrow {}^{3}_{1}T + p$$

La réaction $^{23}_{11}Na + d \rightarrow {}^{24}_{11}Na + p$ est utilisée pour la production de l'isotope radioactif du sodium que l'on utilise en qualité d'atome « marqué » dans les études chimiques et biologiques.

Les particules α furent un des premiers moyens d'action qui permirent de pénétrer dans le noyau atomique et d'y provoquer des réactions nucléaires. Dans le développement de la physique atomique un rôle important revient à la réaction d'interaction des particules α avec les noyaux du béryllium, car cette réaction s'accompagne de l'éjection de neutrons. Les neutrons apparaissent également dans l'interaction de particules α avec les noyaux du lithium, du magnésium, etc. :

$$^{7}_{3}Li + \alpha \longrightarrow {}^{10}_{5}Be + n$$

$$^{24}_{12}Mg + \alpha \longrightarrow {}^{27}_{14}Si + n$$

Un nucléon peut être arraché d'un noyau atomique en l'irradiant par un quantum γ de grande énergie. Pour provoquer un tel processus, il faut que le quantum γ possède une énergie supérieure à 8 MeV. En ayant recours aux accélérateurs d'électrons (bétatrons, synchrotrons), on a pu étudier les réactions au cours desquelles les neutrons sont extraits des atomes (des atomes de cuivre par exemple) sous l'action de rayons γ d'une énergie voisine de 20 MeV. On a également étudié les réactions d'éjection de neutrons et de positons par les atomes d'indium, de thorium.

Les rayons γ d'une énergie de 2,62 MeV (émission de ThC) sont capables de décomposer un deuton :

$$^{2}_{1}H + h\nu = {}^{1}_{1}H + n$$

Par étude de ce processus on arrive à déterminer la masse du neutron.

La collision d'un positon et d'un électron conduit à la disparition des particules et à l'apparition de deux quanta γ. Comme la masse de chacune de ces particules est égale à 0,00055 unité de masse, leur disparition doit produire une radiation d'énergie égale à 1,02 MeV. On a pu observer expérimentalement cette radiation, ce qui illustre d'une manière évidente le caractère universel de la loi de l'équivalence de la masse et de l'énergie. L'interaction d'un positon et d'un électron est appelée, improprement d'ailleurs, *annihilation* ; le processus opposé est celui de l'interaction de quanta de grande

énergie avec des atomes lourds (krypton par exemple), ce qui conduit à la « naissance » d'une paire positon-électron, autrement dit à la réaction inverse:

$$\gamma \rightarrow \overset{+}{e} + \overset{-}{e}$$

Pour formuler une réaction nucléaire, il est commode d'utiliser le procédé suivant: le noyau initial est représenté par le symbole chimique usuel; tout à côté et entre parenthèses on écrit d'abord le symbole de la particule avec laquelle réagit le noyau, puis après une virgule le symbole de la particule éjectée ou des rayons γ émis pendant la réaction. A droite de la parenthèse on écrit le symbole du noyau obtenu. Appliquons ce mode d'écriture à la réaction $^{31}P +$ $+ d \rightarrow {}^{32}P + p$, nous devrons écrire: $^{31}P\ (d, p)\ {}^{32}P$, où d représente un deuton et p un proton.

Dans le tableau ci-dessous on a indiqué un certain nombre de réactions transcrites en écriture abrégée:

Tableau 4

Quelques réactions nucléaires types

p	d	n	Quantum γ
$^{7}_{3}Li(p, n)^{7}_{4}Be$ $^{19}_{9}F(p, \alpha)^{16}_{8}O$	$^{9}_{4}B(d, n)^{10}_{5}B$ $^{12}_{6}C(d, n)^{13}_{7}N$ $^{14}_{7}N(d, p)^{15}_{7}N$	$^{6}_{3}Li(n, \alpha)^{3}_{1}T$ $^{12}_{6}C(n, \alpha)^{9}_{4}Be$ $^{14}_{7}N(n, \alpha)^{11}_{5}Be$ $^{14}_{7}N(n, p)^{14}_{6}C$ $^{14}_{7}N(n, 2\alpha)^{7}_{3}Li$	$^{2}_{1}D(\gamma, n)^{1}_{1}H$ $^{9}_{4}Be(\gamma, n)^{8}_{4}Be$

Si l'énergie d'une particule projectile est très importante (des centaines de MeV), l'évolution des réactions nucléaires devient plus compliquée. Il peut se produire que la durée de la collision de la particule projectile avec un des nucléons soit tellement courte (comparable à la durée des collisions entre nucléons dans le noyau) que le processus peut être considéré comme une collision de deux particules. Le projectile et le nucléon se trouvent à la surface du noyau. Dans ce cas le nucléon peut être éjecté hors du noyau; il peut se produire également que l'énergie reçue par le nucléon considéré soit transmise aux nucléons voisins, à quoi contribue les collisions intranucléaires. Le résultat en sera une *avalanche* qui donne lieu à l'éjection de plusieurs particules. Enfin lorsque l'énergie et la vitesse des particules projectiles deviennent très grandes, celles-ci peuvent transpercer le noyau sans interaction avec les nucléons: le noyau devient donc transparent vis-à-vis de ces particules.

Les produits de désintégration et de fission des noyaux sont souvent des isotopes radioactifs stables. Par *désintégration* on entend un processus où le noyau bombardé éjecte un grand nombre de particules (neutrons, protons et d'autres) avec formation de nouveaux

noyaux. On appelle fission un processus de rupture du noyau en deux fragments, possédant dans le cas général des masses différentes.

La *section efficace* exprime la probabilité pour que la réaction nucléaire considérée soit produite. La section efficace σ est égale au rapport du nombre de réactions nucléaires au nombre de particules atteignant la cible, rapporté à un noyau. Soit une cible ayant la forme d'une lame sur laquelle il se déroule n réactions par seconde et par cm². Si le nombre de particules tombant sur la cible de surface de 1 cm² par seconde est égal à n_0, la section efficace rapportée à un noyau sera:

$$\sigma = \frac{n}{n_0 z},$$

z étant le nombre de noyaux par 1 cm². Puisque $\frac{n}{n_0}$ est un nombre sans dimensions et $\frac{1}{z}$ a pour dimensions cm² $\left(|z| = \frac{\text{nombre de noyaux}}{\text{cm}^2} \right)$, σ a pour dimensions cm².

On utilise d'habitude une unité de mesure de la section efficace beaucoup plus petite, le barn:

$$1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Les valeurs des sections efficaces dépendent de nombreux facteurs, notamment de la nature du projectile utilisé pour le bombardement de la cible. Les plus grandes valeurs de la section efficace s'observent avec les neutrons lents.

Les *forces intranucléaires* qui assurent la cohésion des nucléons dans le noyau se distinguent des autres forces par toute une gamme de particularités. L'intensité de ces forces décroît très rapidement avec la distance entre particules, et c'est ce qui les distingue des forces d'interaction électrostatiques de la physique classique. Les forces d'attraction nucléaires se manifestent non seulement entre deux neutrons, mais aussi entre un neutron et un proton, ainsi qu'entre deux protons.

On n'arriva à se faire une idée de la nature de ces forces que lorsqu'on commença à traiter les interactions nucléaires de la même manière qu'on le fit pour l'interaction des électrons.

Comme on doit attribuer au champ électromagnétique des caractéristiques quantiques, l'apparition d'un champ autour de toute particule peut être traitée comme l'émission d'un photon (quantum d'action du champ). Il en résulte que toute interaction entre deux charges électriques, deux électrons par exemple, peut se réduire à un échange de photons. Une difficulté apparaît cependant lorsqu'on considère un électron au repos, car, ne possédant pas d'énergie cinétique, il ne peut puiser nulle part l'énergie requise pour produire un photon. La théorie quantique arrive à surmonter cette difficulté en faisant appel à la relation d'incertitude, selon laquelle un écart à la loi de la conservation de l'énergie (il s'agit d'une incertitude sur l'énergie) égal à ΔE peut survenir pendant un temps t égal à $\frac{h}{2\pi\Delta E}$.

Si donc l'interaction (qui est un échange) se réalise dans les limites de ce laps de temps, les variations d'énergie sont donc inobservables et la loi de la conservation de l'énergie (qui n'est valable que dans le cas de grandeurs observables) ne sera pas mise en défaut. Dans ces conditions l'échange de photons, lui, non plus ne saurait être observé. Les processus de ce type sont appelés *processus virtuels.* C'est un échange virtuel de photons qui détermine l'apparition des forces d'interaction entre les particules chargées — électrons et protons. C'est en 1934 que E. Tamm émit l'hypothèse selon laquelle les forces intranucléaires (s'exerçant entre neutrons et protons) doivent, elles aussi, être déterminées par un échange de particules. En 1935, Yukawa arriva à la conclusion que les particules « assurant la transmission des interactions » doivent avoir une masse approximativement égale à 200 fois la masse de l'électron. Ces particules hypothétiques furent appelées *mésons* (« particules intermédiaires »). En se basant sur le principe d'incertitude et sur l'équation d'Einstein $E = Mc^2$, on démontra que dans ce cas le rayon d'action des forces doit être inversement proportionnel à la masse du méson. Ce résultat fournit une interprétation logique de la décroissance rapide des forces intranucléaires en fonction de la distance intermoléculaire. Après de longues et patientes recherches qui comportèrent plusieurs fausses alertes, on arriva enfin à déceler dans les rayons cosmiques des particules présentant les propriétés requises (Occiliani et Powell, 1947). Ces particules sont les mésons π ou *pions*; elles possèdent une durée de vie extrêmement courte et se décomposent en donnant naissance à d'autres particules plus durables — les μ-mésons.

Les π-mésons peuvent être électriquement neutres ou porter une charge positive ou une charge négative. L'échange virtuel de ces différentes particules est responsable de l'apparition de forces nucléaires. Le processus d'échange se transcrit brièvement par les équations suivantes:

a) interaction proton-neutron
par l'intermédiaire d'un π^+-méson: $p + n \rightleftarrows n + \pi^+ + n \rightleftarrows n + p$
par l'intermédiaire d'un méson neutre: $p + n \rightleftarrows n + \pi^0 + n \rightleftarrows p + n$

b) interaction proton-proton: $p + p \rightleftarrows p + \pi^0 + p \rightleftarrows p + p$.

8. Les nouvelles idées de la physique et les modèles atomiques

L'hypothèse de J.-J. Thomson concernant la structure de l'atome fut que les électrons de l'atome étaient logés au sein d'un noyau portant une charge positive. Ce modèle reçut le nom de « pudding aux raisins ». E. Rutherford conçut et réalisa l'expérience du bombardement des atomes par des particules α qui démontra que le modèle de Thomson ne correspondait pas à la réalité. Rutherford dirigea un faisceau de particules α sur une mince feuille de métal (cuivre,

or et platine) et étudia la dispersion des particules α ayant traversé la feuille métallique. Si l'on admettait que les atomes constituant le métal se présentaient sous la forme de petites billes fortement serrées les unes contre les autres, la plupart des particules α devraient subir une déviation importante de leurs trajectoires du fait de leur passage à travers la feuille. Or, l'expérience montra que la plupart des particules α traversaient le métal sans déviation appréciable de leurs trajectoires initiales.

Rutherford établit une formule qui lui permit de calculer, connaissant l'angle de déviation de la trajectoire, la charge nucléaire de l'atome de métal utilisé dans l'expérience. Ces expériences permirent de tirer des conclusions fort intéressantes: il apparut que le noyau n'occupe qu'un faible volume de l'atome. Les dimensions du noyau sont de l'ordre de 10^{-12}-10^{-13} cm, tandis que la distance séparant le noyau des électrons serait 10 000 plus grande que la taille du noyau. La densité de la matière du noyau est énorme et atteint 10^{14} g/cm^3. La deuxième conclusion que l'on put tirer des expériences de Rutherford (et qui fut confirmée par Moseley) fut que la charge nucléaire de l'atome doit être égale à son numéro atomique dans la classification périodique des éléments. Il en résultait que le nombre des électrons doit aussi être égal au numéro atomique et que ces électrons se trouvent en dehors du noyau et gravitent autour de lui. C'est ainsi que se précisèrent petit à petit les contours d'une nouvelle théorie de la structure de l'atome, qui ressemblait de plus en plus à un système planétaire.

Les premières tentatives d'élaboration d'une théorie de la structure atomique étaient directement liées à l'étude des spectres. Chaque raie apparaissant dans un spectre sert à indiquer qu'au sein de l'atome une charge électrique a changé de place. Quel que soit le processus en cause, il donne lieu à l'apparition d'une raie spectrale qui constitue un lien entre les phénomènes du microcosme et notre monde macroscopique. De ce fait, toute théorie de la structure atomique devait, pour être valable, fournir une interprétation des raies spectrales, ainsi qu'un moyen pour en calculer les fréquences.

C'est en 1900 que Max Planck, qui s'adonnait à l'étude du spectre du corps noir, fonda sa théorie des quanta. Ces nouvelles conceptions paraissaient tellement étranges que Planck lui-même hésitait à leur attribuer le rôle d'un nouveau fondement de la physique. Mais l'expérience apporta la preuve que Planck avait raison. La grande découverte que fit Planck, après avoir étudié la répartition de l'énergie dans le spectre d'un corps noir, consistait à affirmer que l'émission et l'absorption des ondes électromagnétiques ne peuvent être des processus continus. Les atomes soumis à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ν n'absorbent l'énergie que par portions discrètes appelées quanta, ayant une valeur $\varepsilon = h\nu$, où h est une constante universelle égale à $6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg/s, que l'on appelle *constante de Planck*. Cette équation si simple mais si riche de sens permit d'établir un lien entre le domaine des phénomènes ondula-

toires essentiellement continus et le domaine des particules discrètes ou *photons*, terme qu'introduisit Einstein pour désigner ces quanta.

La découverte de Planck exerça une influence énorme sur tout le développement de la physique moderne et servit de base à l'élaboration de la théorie de Bohr. En 1913, Bohr exposa une nouvelle conception de la structure de l'atome. Bohr, comme tant d'autres chercheurs remarquables, fit preuve d'intuition lorsqu'il tira des données expérimentales une conclusion théorique, alors même que ces données étaient insuffisantes pour démontrer la justesse de sa théorie. Tout en étant imprégné de la théorie des quanta, Bohr ne risqua pas de rompre avec les conceptions de la mécanique classique, et en usant des deux, il arriva à bâtir un modèle tout à fait inattendu. Il affirmait que l'atome comporte un certain nombre d'orbites électroniques et que les électrons qui décrivent ces orbites se trouvent dans un état stable et ne perdent pas leur énergie. Ce n'est que vers la fin des années vingt de notre siècle qu'apparut tout le sens du postulat des orbites électroniques stationnaires de Bohr, qui fut un des triomphes de la mécanique quantique.

Considérant un électron gravitant autour d'un noyau (cas de l'édifice le plus simple—l'atome d'hydrogène), la mécanique classique exige que la force attractive soit équilibrée par la force centrifuge, soit:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2},$$

m étant la masse de l'électron, v sa vitesse, e sa charge et r le rayon de l'orbite.

Bohr admettait que l'énergie de l'atome ne peut varier que par quanta. L'énergie d'un mouvement de translation est mesurée par l'impulsion. Lors d'un mouvement de rotation, le rôle de l'impulsion est assumé par le moment cinétique et donc cette dernière grandeur doit, elle aussi, varier par portions discrètes. Quelle pourrait être alors la valeur minimale du moment cinétique, autrement dit quelle devrait être la valeur qui, multipliée par un entier, donnerait toutes les valeurs possibles du moment?

C'est sur ce point précis que Bohr fit jouer son intuition. Il postula que le moment cinétique doit être égal à un entier multiplié par $\frac{h}{2\pi}$.

On admit que les orbites que décrit l'électron d'un atome d'hydrogène sont circulaires. Ce cas concret peut donc être décrit par deux équations, l'une classique et l'autre quantique:

$$mv^2r = e^2 \quad \text{et} \quad mvr = n\frac{h}{2\pi},$$

n étant un entier.

Il était alors facile d'en déduire les rayons des orbites « permises » ainsi que les énergies correspondantes. Elevons au carré la seconde

équation et divisons la première équation par le résultat ainsi obtenu :

$$\frac{mv^2r}{m^2v^2r^2} = \frac{e^2 \cdot 4\pi^2}{n^2h^2},$$

d'où on tire :

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2},$$

autrement dit les rayons des orbites permises sont entre eux comme les carrés des entiers : $1^2 : 2^2 : 3^2$ . . .

L'énergie totale se compose de l'énergie cinétique $\frac{mv^2}{2}$ et de l'énergie potentielle. L'énergie potentielle est égale au travail qu'il faudrait dépenser pour transporter un électron de charge e de l'infini en un point distant de r du noyau. Comme la charge de l'électron est négative, son transport vers un noyau portant une charge positive correspond à une production de travail. En posant par convention que l'énergie potentielle du système noyau-électron est nulle lorsque l'électron est infiniment éloigné du noyau, l'énergie potentielle de l'électron se mouvant sur son orbite aura une valeur négative (puisqu'elle est plus petite que l'énergie correspondant à une distance infiniment grande).

La force qui agit sur l'électron *) est égale à $\frac{e^2}{r}$ et le travail effectué lors d'un déplacement Δr de la charge est :

$$\Delta r \cdot \frac{e^2}{r^2}.$$

En faisant la somme de tous les travaux élémentaires effectués en faisant varier la distance de l'infini jusqu'à la valeur r, nous obtenons la valeur de l'énergie potentielle V. En faisant décroître indéfiniment Δr et en augmentant le nombre de termes figurant dans la somme, nous pourrons remplacer la somme par l'intégrale :

$$V = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}.$$

L'énergie totale sera donc :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r},$$

et comme

$$mv^2 = \frac{e^2}{r}, \text{ alors } E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}.$$

---

*) Nous exprimerons dans ce qui suit la charge nucléaire en adoptant en qualité d'unité de charge la valeur de la charge électronique.

En portant dans cette dernière équation la valeur du rayon de l'orbite déterminée ci-dessus, nous obtenons finalement:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} .$$

Dans la théorie de Bohr l'énergie se trouve déterminée par le même nombre quantique n que celui figurant dans l'expression du moment cinétique. Connaissant l'énergie de l'atome pris dans deux états se distinguant l'un de l'autre par la position de l'électron, on peut calculer la fréquence de rayonnement correspondant au passage de l'électron d'une position à l'autre. Si l'électron passe d'une orbite périphérique sur une orbite proche du noyau, un quantum d'énergie sera émis; si la transition se produit en sens inverse, l'atome devra absorber un quantum d'énergie. L'équation considérée permit de calculer les fréquences correspondant aux raies spectrales de l'hydrogène, de sorte que les données spectroscopiques expérimentales pouvaient corroborer ou infirmer la théorie de Bohr. On savait déjà à cette époque que les raies du spectre d'émission de l'hydrogène se groupent en plusieurs séries (il est évident que le spectre d'émission de l'hydrogène est le plus simple qui soit) et que l'on peut calculer les longueurs d'onde de chaque raie d'une série donnée à l'aide d'une équation empirique généralisant l'équation de Balmer:

$$\nu_H = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) ,$$

où R_H est la constante de Rydberg pour l'hydrogène. Les fréquences des différentes raies spectrales se trouvaient être fonction de nombres entiers dont la signification physique restait incertaine. Selon Bohr, ce résultat était, au contraire, parfaitement normal, puisque le nombre quantique qui détermine l'énergie E ne peut assumer que des valeurs entières et $h\nu = E_1 - E_2$, d'où:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) .$$

Les différentes raies des séries du spectre d'émission de l'hydrogène trouvent alors une interprétation simple: lorsque l'électron passe d'une orbite périphérique (c.-à-d. d'un niveau excité) sur la première orbite, la plus proche du noyau, l'atome émet des radiations dont les fréquences correspondent à la série de raies de l'ultraviolet (série de Lyman); si les électrons retombent sur la seconde orbite, on obtient les raies dont les fréquences correspondent au visible (série de Balmer); enfin, le saut sur la troisième et la quatrième orbite correspond aux séries de l'infrarouge (série de Paschen et de Brackett).

L'expérience apporta une brillante confirmation de la justesse des calculs de Bohr *). Notons encore que si l'électron quitte l'orbite

*) Le calcul de la constante de Rydberg R fournit une valeur extrêmement proche de la valeur expérimentale:

$R_{\text{expér}} = 109\,677{,}581$ cm^{-1}; $R_{\text{calculée}} = 109\,737{,}309$ cm^{-1}.

principale de l'atome d'hydrogène pour s'échapper hors de l'atome, nous devons poser $n_1 = 1$ et $n_2 = \infty$, ce qui nous donne:

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} .$$

C'est le *potentiel d'ionisation* de l'atome, on l'exprime généralement en électron-volts.

9. Nature dualiste de la lumière, dualité des propriétés des particules. Le principe d'incertitude

Au cours de la période s'étendant de 1920 à 1927, le développement de la physique fut marqué par des événements de la plus haute importance. Deux expériences et deux généralisations théoriques des résultats acquis posèrent les premières pierres dans les fondements d'un domaine absolument nouveau de la physique, celui de la mécanique ondulatoire. Les expériences démontrèrent que la lumière peut se comporter non seulement comme une onde, mais également comme un flux de particules, et que les électrons, eux, peuvent manifester des propriétés ondulatoires.

Une analyse théorique effectuée par de Broglie le conduisit à la conclusion que la nature dualiste de la lumière devrait s'observer également dans le cas des particules; à toute particule doit être associé un processus ondulatoire. E. Schrödinger établit une équation qui relie la fonction d'onde à l'énergie du système et qui constitue le postulat de la mécanique des quanta. A. Compton étudia, en 1923, la diffusion des rayons X par les électrons et dut constater que les résultats obtenus se laissaient interpréter en supposant qu'un électron entre en collision avec un photon. Au cours d'une collision élastique, le photon (ou quantum de lumière) cède une partie de son énergie à l'électron, ce qui aurait pour résultat une diminution de la fréquence et un décroissement de la longueur de l'onde électromagnétique diffusée. L'électron reçoit une impulsion *mv* et la somme des impulsions de l'électron et du photon diffusé doit être égale à l'impulsion du photon primaire:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} + mv.$$

Cette expérience apporta une brillante confirmation aux vues d'Einstein qui estimait qu'un quantum de lumière doit posséder une certaine quantité de mouvement (p) telle que $p = \frac{h\nu}{c}$, ν étant la fréquence et c la vitesse de la lumière. Ces considérations étaient basées sur la célèbre expérience de P. Lébédev qui démontra l'existence d'une pression de radiation. Notons qu'aussi bien ces expériences cruciales que les intuitions théoriques ne furent pas dues à un hasard heureux, mais étaient le résultat d'une filiation d'idées qui est toujours à l'origine de tous les succès.

En 1927, Davisson et Germer, en étudiant la réflexion d'un faisceau d'électrons par un cristal de nickel, constatèrent que la réflexion des électrons obéit à la même loi que celle qu'établit Bragg pour les rayons X. Un des phénomènes les plus caractéristiques de l'optique ondulatoire est celui de l'interférence des ondes. Par interférence une onde peut soit amplifier une autre onde, soit provoquer son extinction. L'interférence des rayons X par le réseau cristallin du sel gemme fut observée pour la première fois en 1912 par Laue, Friedrich et Knipping. En dirigeant un pinceau de rayons X sur la surface d'un cristal, on peut observer le résultat de l'interaction des ondes réfléchies par les atomes appartenant à des plans réticulaires différents. Si la différence de marche des rayons réfléchis par deux atomes est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, les vibrations s'additionnent et, puisque l'amplitude de la vibration résultante est plus grande que celle des vibrations élémentaires, on observera un renforcement du rayon réfléchi. La formule de Bragg-Wulf établit la condition d'existence du rayon diffracté qui s'énonce : si un rayon incident, de longueur d'onde λ, rencontre des plans réticulaires, de distance d et sous l'angle φ, il donne naissance à un rayon diffracté dans la direction du rayon réfléchi par les plans considérés (fig. 14), à condition que

$$n\lambda = 2d \sin \varphi.$$

Il est évident qu'à une plus courte longueur d'onde doit correspondre une plus faible distance interréticulaire, et puisque le sinus ne peut être supérieur à l'unité, la longueur d'onde doit être inférieure à la distance interréticulaire. Dans les expériences de Bragg, les ondes électromagnétiques de faible longueur d'onde (les rayons X) étaient réfléchies par différents plans réticulaires du cristal et par interférence se trouvaient affaiblies dans certaines directions et renforcées dans d'autres, c.-à-d. que ces ondes se comportaient exactement comme il convient lorsque la longueur d'onde est inférieure à la distance interréticulaire. Dans les expériences de Davisson et Germer les électrons se comportaient exactement de la même manière. On peut donc en conclure que les électrons présentent effectivement des propriétés ondulatoires.

De Broglie établit une analogie entre les propriétés d'un photon et celles de n'importe quelle particule. En attribuant l'énergie d'un photon à la valeur de son impulsion, nous tirons de l'équation de Planck :

$$\text{Energie} = h\nu.$$

$$\text{Impulsion} = \frac{\text{énergie}}{\text{vitesse}}, \text{ c.-à-d. } \quad p = \frac{h\nu}{c} = h\frac{c}{\lambda c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Selon de Broglie, une relation analogue devrait être applicable à toute autre particule (électron, proton, neutron), et de ce fait la relation

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

où p est l'impulsion de la particule et λ la longueur de l'onde associée à la particule, devrait avoir une portée générale. Les idées de de Broglie parurent tout d'abord fort étranges et il éprouvait lui-même des difficultés lorsqu'il s'agissait d'expliquer qu'est ce qui entrait en vibration, quelle était la nature physique des vibrations et que représentait la longueur d'onde de cet extraordinaire processus vibratoire.

Ce problème ne se trouva éclairci que lorsqu'apparut un principe fondamental -- le *principe d'incertitude* dû à Heisenberg. Le

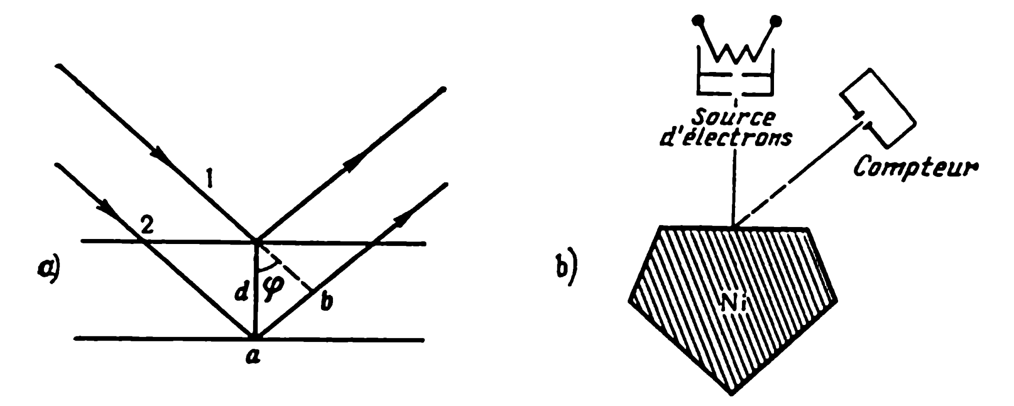


Fig. 14. *a*) L'expérience de Bragg avec des ondes électromagnétiques
La différence de marche des rayons 1 et 2 = $2d$ sin φ. Condition d'amplification des ondes: $n\lambda = 2d \sin \varphi$

b) L'expérience de Davisson et Germer avec un faisceau d'électrons
Les électrons se comportent comme des ondes. La signification du terme de longueur d'onde de l'électron est expliquée dans le texte relatif au sens physique de la fonction d'onde de de Broglie

principe se fonde sur l'idée que tout objet soumis à l'étude éprouve du fait même de son observation un tel changement qu'il devient impossible de déterminer ses propriétés bien avant que l'on ait eu le temps de procéder à des mesures. Tout instrument d'observation exerce donc sur l'objet étudié une influence telle que sa mise en œuvre entraîne une erreur irréductible.

Dans quelle mesure doit-on tenir compte de l'action exercée par l'instrument de mesure sur l'objet étudié est une de ces questions que l'on ne saurait traiter sans s'appuyer sur les fondements de la philosophie. Soit le problème de l'étude de la trajectoire d'un électron. Nous connaissons avec toute la précision nécessaire la position et l'impulsion initiales de l'électron. Lorsque la trajectoire se trouve calculée, le chercheur éprouve le besoin de constater le résultat obtenu par une observation expérimentale directe. C'est à ce moment-là que l'on doit se rendre à l'évidence que quel que soit le procédé imaginé pour calculer simultanément la position et l'impulsion de l'électron, on n'arrive pas à mesurer ces deux grandeurs avec la précision requise, car l'électron subit l'action de l'instrument de mesure. De ce fait, la trajectoire calculée devient en somme une notion abstraite qui ne peut être ni confirmée, ni rejetée. Lorsque

les physiciens affirment qu'il est en principe impossible de déterminer la trajectoire vraie, ils sous-entendent par là que toute affirmation ayant une valeur scientifique incontestable doit pouvoir être soumise à une vérification expérimentale.

Quelle est la raison pour laquelle il s'avère impossible de calculer simultanément et avec une précision aussi grande qu'on le voudrait les valeurs de l'impulsion et de la position de l'électron? On peut imaginer un dispositif hypothétique fort simple pour déterminer la position d'un électron sur sa trajectoire, il suffirait pour cela de disposer d'une source produisant un flux d'électrons animés de vitesse assignée, d'une source lumineuse et d'un « supermicroscope » à l'aide duquel on pourrait observer les collisions des photons avec les électrons. Afin que tous les électrons possèdent la même vitesse, on fera passer le flux à travers un dispositif où les électrons seront uniformément accélérés par une différence de potentiel donnée. L'observateur armé de son supermicroscope verrait alors une série de scintillations marquant les collisions des photons et des électrons et devra donc fixer les positions des électrons en notant les coordonnées de ces scintillations. Or, il s'avère que le système optique du microscope introduit des erreurs d'observation du fait desquelles l'image de l'électron se présenterait sous forme d'une tache diffuse. On sait en effet que si l'on dispose à proximité d'un système de lentilles une source lumineuse ponctuelle, les phénomènes de diffraction font que l'image de la source se présentera sous forme d'une série de franges annulaires coloriées. Remarquons que l'imprécision dans la détermination de la position de l'électron due à la formation de franges de diffraction est égale au quotient de la demi-longueur d'onde par le sinus de la moitié de l'angle sous lequel on verrait, à partir du point où se trouve l'électron, le diamètre de la lentille considérée. Donc, à mesure que la longueur d'onde du rayonnement qui « éclairerait » l'électron devient de plus en plus courte, la précision de la détermination de ses coordonnées deviendrait meilleure. L'erreur possible serait donc de l'ordre de $\Delta x \cong \lambda$. D'autre part, le photon entrant en collision avec un électron se comporte comme une particule possédant une impulsion:

$$p = \frac{h\nu}{c}.$$

Après collision, le photon et l'électron volent en sens opposés et l'électron jouit alors d'une impulsion égale à $\frac{h}{\lambda}$ (effet Compton). On verra donc à l'aide du microscope des photons correspondant à des électrons ayant des impulsions de différentes valeurs et l'erreur commise lors de la détermination de l'impulsion d'un électron sera:

$$\Delta p \cong \frac{h}{\lambda}.$$

Pour réduire cette erreur, on devrait augmenter la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le produit de deux erreurs a pour valeur:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant h.$$

Donc, la détermination simultanée des valeurs des coordonnées et de l'impulsion de l'électron ne peut être assurée avec une précision voulue. Nous pouvons fort bien calculer avec toute la précision que l'on voudra les coordonnées d'un électron, mais la valeur de l'impulsion restera alors indéterminée, et inversement nous pourrons mesurer avec toute la précision voulue la valeur de l'impulsion d'un électron, mais en sacrifiant toute précision sur la connaissance de ses coordonnées.

Toute imprécision d'impulsion entraîne une imprécision d'énergie du fait que ces deux grandeurs sont reliées par la relation:

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Donc, si p varie de Δp, la variation de E sera de

$$\Delta E = \frac{p\Delta p}{m} \text{*)}.$$

Le rapport de l'impulsion à la masse donne la vitesse:

$$\frac{p}{m} = v.$$

De la relation $\frac{\Delta x}{v} = \Delta t$ nous tirons: $\Delta E \cdot \Delta t = h$.

Donc, l'incertitude minimale sur la valeur de l'énergie est égale au quotient de la constante de Planck par la durée du processus de mesure.

Le principe d'incertitude permet de comprendre comment et pourquoi une particule α ne possédant pas, selon les lois de la mécanique classique, l'énergie requise peut cependant s'échapper du noyau dans une désintégration α.

Examinons de plus près ce dernier problème. Les lois fondamentales de la conservation de l'énergie et de l'impulsion gardent tout leur sens en mécanique quantique (principe de correspondance). Ceci permet d'utiliser les équations de la mécanique classique pour formuler les équations du mouvement dans les systèmes quantiques. On doit cependant tenir compte des limitations imposées par le principe d'incertitude. Ces limitations sont telles que la conservation ne peut concerner que les grandeurs pouvant coexister. Il est évident que ne peuvent coexister les coordonnées et la vitesse; on ne peut donc déterminer avec précision qu'une seule de ces deux grandeurs conjuguées. L'énergie potentielle dépend de la position de la particule, tandis que l'énergie cinétique dépend de sa vitesse. On ne

*) Nous omettons le terme $\frac{\Delta p^2}{2m}$ comme quantité négligeable.

pourra donc calculer simultanément les valeurs de ces deux types d'énergie; puisqu'elles ne coexistent pas, seule leur somme (l'énergie totale) peut avoir un sens concret et conserver sa valeur.

Le principe d'incertitude affirme donc qu'on ne peut diviser avec précision l'énergie totale en composantes potentielle et cinétique. Cette affirmation est particulièrement utile lorsqu'il s'agit d'expliquer le passage par effet tunnel d'une particule dont l'énergie est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel. Nous avons noté que lors d'une désintégration, la particule α dans le noyau se trouve localisée dans une région limitée par une barrière de potentiel. Fixant avec précision ses coordonnées, nous rendons indéterminée sa vitesse et donc son énergie. La particule a donc une chance de s'échapper de ce puits de potentiel et sa fonction d'onde dite du puits est différente de zéro (effet tunnel). Il est évident que le dispositif imaginé pour déterminer les coordonnées et l'impulsion d'une particule est loin d'être unique et il n'est donc nullement exclu qu'on arrive à en imaginer un meilleur. Ce problème, de même que le problème du mouvement perpétuel, donna lieu à de longues recherches auxquelles participèrent des physiciens de premier plan, sans qu'on arrivât à imaginer un dispositif tel que le processus de mesure n'exerce aucune influence sur l'objet étudié, de même qu'on n'a jamais réussi à imaginer un système de mouvement perpétuel. Et cependant cet échec constitua une découverte qui exerça une si grande influence sur les conceptions de la physique qu'aucun physicien ne regretta la disconvenue. L'apparition de cette nouvelle conception exigeait que l'on reprenne les lois connues et que l'on rebâtisse la physique sur la base du principe d'incertitude.

Un électron dont on connaît l'impulsion parcourt une trajectoire indéterminée; un électron parcourant une trajectoire connue possède une impulsion indéterminée. Que doit-on et que peut-on calculer dans une situation réelle? On peut calculer les probabilités correspondant à différentes valeurs de l'impulsion, des coordonnées et d'autres grandeurs physiques.

Nous pouvons donc conclure que dans les équations de la physique doivent figurer non pas les grandeurs considérées en tant que telles, mais des fonctions exprimant la variation de la probabilité selon les valeurs assumées par les impulsions, les coordonnées, etc. Tout ceci présente un aspect étrange et paraît fort compliqué. Comment choisir ces fonctions et disposons-nous de preuves expérimentales de ce que nos raisonnements sont corrects et que les protons ou les électrons se comportent en réalité de telle façon que pour caractériser leur mouvement, on doive faire appel à la notion de probabilité?

10. L'équation de Schrödinger

Nous ferions un grand pas en avant si nous arrivions à établir une connexion entre les mystérieuses ondes ubrogliennes et la nécessité de remplacer les grandeurs usuelles par des fonctions de proba-

bilité. Pour obtenir la probabilité pour qu'un électron se trouve dans une région donnée de l'espace, on doit connaître sa fonction d'onde. Désignons-la par ψ. La probabilité étant une grandeur essentiellement positive, on l'exprimera par le carré de la fonction ψ^2 (ou plus exactement par le produit $\psi^* \cdot \psi$, où ψ^* est la fonction conjuguée). La probabilité de rechercher l'électron dans un volume dv s'exprimera donc par $\psi^2 dv$. Si nous tenons compte de ce que la somme des probabilités doit être égale à l'unité (ce qui veut dire que l'électron se trouve bien quelque part), nous pouvons poser:

$$\int \psi^2 dv = 1.$$

Cette expression représente la *condition de normalisation.*

Admettons que le processus vibratoire de de Broglie soit décrit par la fonction d'onde ψ dont le carré représente la probabilité. Appliquons à cette fonction les lois de la propagation des ondes. Désignons par E l'énergie totale du système, par V l'énergie potentielle, par T l'énergie cinétique, par p l'impulsion et par m la masse de la particule. Nous pouvons écrire alors:

$$T = E - V = \frac{p^2}{2m} .$$

Mais puisque la longueur de l'onde associée de de Broglie est $\lambda = \frac{h}{p}$, nous aurons:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2m(E-V)}} .$$

Cette équation établit une relation entre la longueur de l'onde associée et l'énergie de la particule.

Portons dans l'équation d'onde la valeur de la longueur d'onde λ donnée par l'expression ci-dessus:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi$$

et pour un système tridimensionnel:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0.$$

C'est l'*équation de Schrödinger.*

L'équation de Schrödinger ne renferme aucune grandeur dont la valeur dépend de la nature du milieu où se manifeste le processus vibratoire; c'est donc une expression absolument générale applicable à tout processus vibratoire, quelle que soit la nature de ce qui vibre. L'hypothèse de de Broglie ne représente pas une déduction de données indiscutables, tel le théorème de Pythagore basé sur le postulat d'Euclide. De ce fait, les conclusions que nous venons d'esquisser ne doivent pas être considérées comme une démonstration de l'équation de Schrödinger, qui représente un postulat de la mécanique quantique. De Broglie avait en vue des particules se déplaçant

librement, E. Schrödinger appliqua les idées de de Broglie au mouvement forcé. L'aspect de l'équation de Schrödinger ne permet pas de se rendre compte de conclusions extraordinaires et de grande portée que l'on peut en extraire par une analyse mathématique poussée et en procédant à une interprétation du sens physique de ses solutions. (Remarquons que la forme considérée de l'équation de Schrödinger ne renferme pas le temps comme variable.)

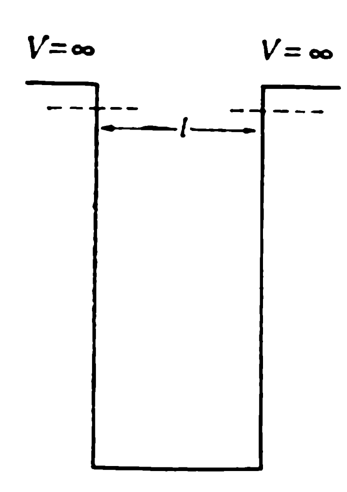


Fig. 15. L'électron dans un puits de potentiel

Considérons le mouvement linéaire d'un électron le long de l'axe Ox, par exemple. Admettons que l'électron se trouve dans un « puits de potentiel ». On entend ici par puits de potentiel un segment de trajectoire (1) le long duquel le mouvement s'effectue dans des conditions telles que l'énergie potentielle $V = 0$ (fig. 15). Aux deux extrémités du segment l'énergie potentielle croît brusquement jusqu'à l'infini. En plaçant notre électron dans ce puits de potentiel, nous délimitons sa trajectoire, puisqu'il ne peut surmonter une barrière de potentiel d'une hauteur infinie. Pour un mouvement à l'intérieur du puits nous pouvons écrire :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -E\psi\frac{8\pi^2 m}{h^2}.$$

Comparons cette équation à celle que nous avons établie (p. 17). Il est facile de se rendre compte que l'équation

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \lambda y = 0$$

est semblable à l'équation

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -E\psi\frac{8\pi^2 m}{h^2},$$

à condition de poser $\psi = y$ et $\lambda = -\frac{E8\pi^2 m}{h^2}$.

Nous avons trouvé que la solution générale de cette équation se présente sous la forme :

$$\psi = A\sin\sqrt{\lambda}x + B\cos\sqrt{\lambda}x.$$

La fonction ψ devient nulle pour $x = 0$, ce qui signifie que $B\cos\sqrt{\lambda}x = 0$, $B = 0$ et $\psi = A\sin\sqrt{\lambda}x$. Mais puisque la fonction ψ doit être également nulle à l'autre extrémité du segment, où

$x = l$, nous devons avoir $\sqrt{\lambda} l = n\pi$, où n est un entier. Nous trouvons ainsi:

$$\lambda = \frac{n^2\pi^2}{l^2}$$

et

$$E = \frac{n^2h^2}{8ml^2}.$$

D'où on déduit que l'énergie de l'électron ne peut se modifier que brusquement. L'énergie dépend d'un nombre quantique entier n. Plus la longueur l du trajet est courte, plus large est l'intervalle entre les valeurs voisines de l'énergie, c.-à-d. entre les valeurs correspondant à n et à $n + 1$. On peut tirer de ce résultat une conclusion fort intéressante: dans les systèmes où les électrons peuvent effectuer des trajets relativement longs (dans les métaux par exemple), les niveaux énergétiques pouvant être occupés par les électrons doivent être disposés très près les uns des autres, se confondre presque. Au contraire, lorsque la longueur du trajet est réduite, l'intervalle entre les valeurs de l'énergie définie par les équations correspondantes sera important. Nous voyons apparaître ainsi une différence essentielle entre les systèmes quantiques et les systèmes usuels de la mécanique classique. Lorsqu'il s'agit, par exemple, des oscillations d'un pendule, la mécanique classique admet comme valable n'importe quelle valeur de l'énergie et la transition d'une valeur donnée à une autre s'effectue par toutes les valeurs intermédiaires, disposées infiniment près les unes des autres.

La solution de l'équation de Schrödinger fait apparaître aussitôt que si l'hypothèse de de Broglie est correcte, on doit admettre que l'énergie d'un système d'atomes ne peut assumer que certaines valeurs déterminées. Transcrivons l'équation de Schrödinger en y faisant apparaître le laplacien Δ représentant l'opération d'une dérivation seconde par rapport aux coordonnées:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0.$$

Utilisons les unités atomiques; prenons en qualité d'unité de longueur le rayon de la première orbite électronique dans l'atome d'hydrogène. Puisque dans l'expression de l'énergie figure la valeur inverse du rayon, pour pouvoir exprimer nos résultats à l'aide de l'unité de mesure choisie, nous devrons multiplier le terme $(E - V)$ par la grandeur $\frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$ (rayon de la première orbite de Bohr). Nous adopterons en qualité d'unité de charge la charge de l'électron. Avec ces conventions notre expression devient:

$$\Delta\psi + 2(E - V)\psi = 0$$

ou encore:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V\right)\psi = E\psi.$$

L'expression entre parenthèses représente un opérateur complexe qui impose l'exécution des opérations suivantes: prendre la dérivée partielle seconde de la fonction par rapport aux coordonnées, multiplier le résultat obtenu par $-\frac{1}{2}$ et lui ajouter alors l'énergie potentielle.

Désignons ce nouvel opérateur par un symbole H, opérateur d'Hamilton ou hamiltonien. L'équation de Schrödinger prend alors un aspect particulièrement élégant:

$$H\psi = E\psi.$$

La signification en est la suivante: en faisant agir l'hamiltonien sur la fonction d'onde, nous retrouvons cette même fonction multipliée par les valeurs de l'énergie que le système peut avoir. La valeur de E est appelée *valeur propre de l'opérateur H*.

Paul Dirac remarqua que la beauté des équations est plus importante que leur accord avec l'expérience; il souligna cependant que le critère de l'élégance d'une équation ne peut être usé avec profit que par ceux qui ont sondé toutes les profondeurs du problème. Schrödinger réussit à satisfaire au critère de l'élégance de son équation justement parce qu'elle rend avec précision un nouvel accord entendu dans l'harmonie de la nature. A l'heure actuelle, la mécanique quantique représente un important domaine de la physique fondé sur un système bien déterminé de postulats et possédant nombre d'applications les plus diverses.

Les équations de la physique classique conservent leurs formes lorsqu'on les applique aux problèmes de la mécanique quantique, mais à la place des grandeurs physiques, on y voit apparaître des opérateurs agissant sur des fonctions d'onde. Des postulats de la mécanique quantique permettent de déterminer de quel opérateur doit-on user avec chacune des grandeurs physiques. C'est ainsi qu'à l'impulsion correspond l'opérateur $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial q}$, à une coordonnée q, la multiplication par la valeur de cette même coordonnée. Les variables dynamiques plus complexes se présentent sous forme de fonctions d'impulsions et de coordonnées et sont remplacées par des opérateurs de manière que l'on puisse porter dans l'expression algébrique de chacune des grandeurs considérées les valeurs des opérateurs des impulsions et des coordonnées. Ce faisant, on suppose que tout état d'un système peut être décrit à l'aide d'une fonction de coordonnées. Cette dernière fonction détermine la probabilité pour que la valeur de la première variable q_1 se trouve dans l'intervalle s'étendant de q_1 à $q_1 + dq_1$, celle d'une seconde variable q_2, dans un intervalle de q_2 à $q_2 + dq_2$, etc.

La probabilité s'exprime par le produit $\psi\psi^* \cdot dq_1 \cdot dq_2 \ldots dq_n$, où ψ est la fonction d'onde.

Dans le cas où faisant agir l'opérateur A sur la fonction d'onde ψ, on obtient la même fonction mais multipliée par une constante,

c.-à-d. $A\psi = a\psi$, on dit que ψ est une fonction propre de l'opérateur et le nombre a, sa valeur propre. Un des postulats de la mécanique quantique affirme que lors de la mesure d'une variable dynamique on n'obtient que les valeurs numériques qui sont les valeurs propres de l'opérateur caractéristique de la variable dynamique considérée.

On a pu démontrer expérimentalement que l'énergie, l'impulsion ainsi que d'autres grandeurs physiques concernant l'atome ne peuvent assumer que des valeurs discrètes, ce qui confirme la validité des conceptions de la mécanique quantique.

11. Solution de l'équation de Schrödinger. Les orbitales atomiques

Sous sa forme différentielle, l'équation de Schrödinger établit une relation entre l'énergie totale et l'énergie potentielle d'un système et sa fonction d'onde. Si nous appliquons cette équation à une particule en mouvement libre dont l'énergie potentielle est constante ou nulle, il apparaît que cette particule ne possède aucun niveau « permis » et que son mouvement n'est pas quantifié. Considérons en effet une particule qui se déplace dans une direction donnée (comme une bille le long d'un fil, comme le remarque U. Cosman). Dans ce cas, on ne retient dans l'équation de Schrödinger qu'une seule coordonnée (soit x) et l'équation se trouve grandement simplifiée :

$$... \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad V = 0.$$

Les solutions des équations différentielles de ce type sont bien connues ; elles sont de la forme :

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx,$$

où $k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$, A et B sont des constantes arbitraires. L'essentiel pour nous réside dans le fait qu'il n'existe alors aucune raison valable pour imposer des conditions aux limites quelles qu'elles soient, et donc toutes les valeurs de A, de B et de k sont également « acceptables ». L'énergie E peut donc assumer n'importe quelle valeur, ce qui signifie qu'elle n'est pas quantifiée.

Les atomes sont des systèmes dans lesquels les électrons ne peuvent se déplacer librement. Il en est de même dans le cas de la rotation des molécules ou des oscillations de leurs noyaux. Il en découle que les limitations imposées au choix des conditions aux limites se répercuteront sur le choix des valeurs de l'énergie et de l'impulsion caractérisant un état physiquement possible du système.

Supposons maintenant que notre particule circule autour d'un axe fixe à une distance invariable de cet axe. Ce modèle porte le nom d'un *rotor unidimensionnel*. La position d'une particule de masse m_0 est déterminée d'une manière univoque par l'angle φ.

L'énergie cinétique s'exprime en fonction du moment d'inertie (I) et du moment cinétique (M):

$$E = \frac{M^2}{2I},$$

E représente dans cette formule aussi bien l'énergie totale de la particule, puisque la particule ne possède que de l'énergie cinétique. L'équation de Schrödinger prend alors la même forme que dans le cas d'une particule libre:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = E\psi,$$

sauf que x se trouve remplacé par l'angle φ, qui joue le rôle de l'unique coordonnée, et la masse m est remplacée par le moment d'inertie (I) exerçant la fonction de masse dans les mouvements circulaires. Cependant, nous nous trouvons en présence de limitations assez sévères. Parmi toutes les fonctions que nous avons représentées sous une forme générale, et qui étaient toutes valables dans le cas d'un mouvement libre, nous devrons sélectionner celles qui satisfont à la condition $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$, car nous considérons un mouvement circulaire et après chaque tour le système revient à son état initial. Ce cas est tout à fait analogue à un des exemples considérés ci-dessus où les solutions d'une équation différentielle dépendaient de la valeur d'un entier. Les solutions valables peuvent être représentées sous une forme exponentielle:

$$\psi = e^{-im\varphi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Nous obtenons ainsi un résultat fort important: la fonction d'onde dépend de la valeur d'un paramètre qui doit être un entier. Connaissant cette fonction, nous pourrons calculer l'énergie du système.

De l'équation ci-dessus nous pouvons déduire les relations suivantes:

$$\frac{d\psi}{d\varphi} = mi \cdot e^{im\varphi} = mi\psi;$$

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = (mi)^2 e^{im\varphi} = -m^2 e^{im\varphi},$$

d'où nous tirons:

$$E\psi = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\psi m^2 \text{ et } E = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 I}.$$

Nous voyons donc que l'énergie ne peut être quelconque. Les valeurs admissibles dépendent d'un entier. Dans le mouvement circulaire l'énergie est égale au quotient du carré du moment cinétique par le double du moment d'inertie (voir ci-dessus). Nous pouvons donc écrire:

$$E = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 I} = \frac{M^2}{2I} \quad \text{et} \quad M = \frac{h}{2\pi} m,$$

ce qui montre que les valeurs de M sont également déterminées par un entier, la valeur minimale étant

$$\frac{h}{2\pi}(m=1).$$

Considérons maintenant un modèle plus compliqué, par exemple un modèle « haltéroïde », constitué de deux masses tournant autour d'un centre commun. Convenons qu'au cours de la rotation de notre haltère, la distance entre particules reste invariable, autrement dit que notre rotor est parfaitement rigide. Désignons par m_1 et m_2 les masses de ces particules et par r_1 et r_2 les distances les séparant du centre de rotation. Adoptons une convention très importante : l'énergie potentielle est nulle. L'énergie totale est la somme des énergies cinétiques et le moment d'inertie de l'haltère est égal à la somme :

$$I=m_1r_1^2+m_2r_2^2.$$

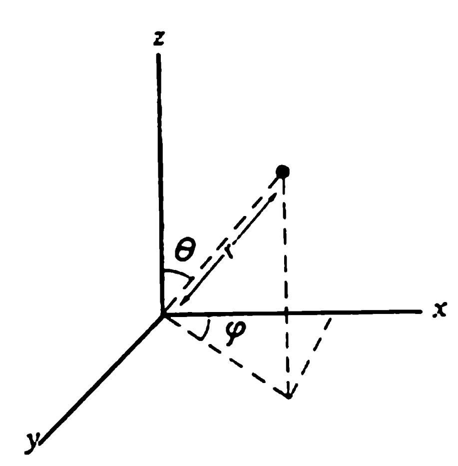


Fig. 16. Coordonnées sphériques

Notre système est équivalent à un système constitué d'une particule de masse I tournant autour de l'origine des coordonnées avec un rayon de giration égal à l'unité. Pour ce dernier système l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\Delta\psi+\frac{8m\pi^2}{h^2}E\psi=0.$$

Une certaine difficulté d'ordre mathématique apparaît lorsqu'on cherche à utiliser dans les solutions un système de coordonnées sphériques. Cependant, les difficultés que peut éprouver un lecteur peu entraîné aux problèmes de la géométrie analytique ne sont pas bien terribles. En fait, la mise en œuvre des coordonnées sphériques permet d'arriver au résultat avec un minimum d'efforts.

Dans un système de coordonnées sphériques un point de l'espace est repéré par la connaissance de deux angles et de la distance du point à l'origine des coordonnées. Considérons, par exemple, la surface d'une sphère centrée sur l'origine des coordonnées : il est évident que tout point de cette surface pourrait être repéré, connaissant le rayon de la sphère et les valeurs de deux angles (appelés, en termes de géographie, latitude et longitude) comptés à partir d'axes bien définis. La figure 16 donne une idée des rapports entre un système de coordonnées cartésiennes et un système de coordonnées

sphériques. Comme on le voit:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$
$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$
$$z = r \cos \theta.$$

Procédant à une transformation de coordonnées et exprimant l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques, nous nous réservons la possibilité de représenter la fonction ψ, qui est une solution de notre équation, sous forme d'un produit de deux fonctions telles que chacune d'elles ne dépend que d'un seul angle θ ou φ:

$$\psi = \Theta (\theta) \Phi (\varphi).$$

(Les majuscules grecques Θ et Φ représentent les fonctions et les minuscules θ et φ les angles.) Omettant des développements mathématiques assez fastidieux, nous arrivons à l'expression suivante de la fonction Φ:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

ce qui montre que la valeur de cette fonction dépend d'un entier m; c'est un résultat que nous connaissons déjà et que l'on pouvait pressentir. Nous pouvons transcrire cette fonction sous une forme trigonométrique. Utilisons pour cela les relations bien connues:

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

et

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{ix}}{2}.$$

Nous trouvons:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\varphi$$

ou encore

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\varphi.$$

On calcule la fonction Θ en faisant appel au polynôme associé de Legendre. Cette fonction est de la forme:

$$\Theta (\theta) = \sqrt{\frac{2l + 1\,(l - m)\,!}{2\,(l + m)\,!}} P_l^m (x) \cos \theta,$$

où $P_l^m (x)$ est un polynôme associé de Legendre. Il est important de noter que la valeur de Θ dépend de la valeur d'un entier que nous désignons par l.

De la marche du mode de résolution de notre équation, il ressort que le nombre l doit être lié à l'énergie de notre rotor par une rela-

tion simple. Les niveaux énergétiques du rotor sont définis par l'expression:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \cdot \frac{l(l+1)}{I},$$

mais comme $E = \frac{M^2}{2I}$,

$$\frac{M^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1) \quad \text{ou} \quad M = \frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}.$$

Nous voyons ainsi que dans ce cas également le moment cinétique se trouve être déterminé par un entier et a pour valeur:

$$\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}.$$

Le nombre l est le nombre quantique orbital dont la valeur détermine les valeurs du moment cinétique qui peuvent être assumées conformément aux lois de la mécanique quantique *).

Abandonnons maintenant nos modèles simplifiés et passons à l'étude des atomes en commençant par l'atome d'hydrogène. Il va de soi que dès lors nous devrons tenir compte de l'énergie potentielle de notre système. Cette énergie vaut $-\frac{Ze^2}{r}$, où Z est la charge du noyau et r la distance séparant l'électron du noyau. Dans tout ce qui suit le mode de raisonnement sera analogue à celui dont nous avons usé jusqu'à présent. Nous exprimerons l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques; la fonction d'onde se présente alors sous forme d'un produit de trois fonctions et l'étude de trois équations différentielles nous amènera à constater que la valeur de chacune de ces fonctions dépend de paramètres à valeurs entières. Voyons quelles sont les principales étapes de ce mode de calcul.

Nous porterons les valeurs

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} = \operatorname{ctg}\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right),$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}$$

*) On pourrait également combiner les expressions des fonctions θ et φ et obtenir le terme de la fonction d'onde générale qui ne dépend que des angles θ et φ sous forme d'une expression telle que

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\varphi).$$

Les indices l et m montrent que ψ dépend de deux nombres quantiques.

L'expression générale est fort complexe et nous n'aurons pas l'occasion de l'utiliser. Certaines valeurs particulières de ψ_{lm} sont assez simples. C'est ainsi que pour $l = 0$ et $m = 0$, nous aurons:

$$\psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \qquad \psi_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta;$$

$$\psi_{11} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin\theta\cos\varphi; \qquad \psi_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right), \text{ etc.}$$

dans l'équation:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0.$$

Nous poserons que l'énergie potentielle V est égale à

$$V = -\frac{e^2}{r^2} Z = 1.$$

Nous arrivons ainsi à l'équation suivante, transcrite en coordonnées sphériques:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{\partial}{\partial^2 r}\left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \\ + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0.$$

La fonction d'onde ψ (c.-à-d. la solution de notre équation) se présente sous forme d'un produit: $\psi(r, \theta\varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$, où R, Φ et Θ sont les symboles des fonctions. On voit donc que la fonction ψ se présente sous forme d'un produit de trois fonctions qui ne dépendent chacune que d'une seule variable r, θ ou φ, c.-à-d. d'une seule coordonnée. Ce produit de trois fonctions devra être reporté dans notre équation en coordonnées sphériques:

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{\sin\theta}{\Theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \\ + \frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + r^2\sin^2\theta\cdot\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0.$$

Désignons le terme $\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$ (qui ne dépend ni de l'angle θ, ni du rayon r) par le symbole μ^2 et divisons les deux membres de l'équation par $\sin^2\theta$. Groupons les termes de l'équation dans lesquels θ ne figure pas (ce sont le premier et le troisième terme) et désignons cette somme par β; nous pouvons constater alors que la somme du second et du troisième terme, ne renfermant pas r, doit être égale à $-\beta$. Nous obtenons ainsi trois équations, ne renfermant chacune que l'une des fonctions Φ, Θ ou R; chacune de ces équations n'est fonction que d'une seule variable φ, θ ou r:

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \mu^2 = 0;$$

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = \beta;$$

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{\mu^2}{\sin^2\theta} = -\beta.$$

D'une multitude de solutions, pouvant satisfaire à ces équations, nous ne devrons choisir que quelques fonctions bien déterminées, imposées par des conditions limitatives. Nous ne devrons retenir que des fonctions continues, univoques, tendant vers zéro

lorsque r tend vers l'infini et se pliant à la condition de normalisation. L'équation

$$\frac{1}{\Phi} \cdot \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \mu^2 = 0$$

en tout point semblable à l'équation du rotor aura pour solution la fonction :

$$\Phi = a \sin m \varphi.$$

Nous pouvons constater que c'est une fonction finie (Φ ne peut excéder a), continue et univoque, lorsque m est un entier (0, ± 1, ± 2. . .). Une valeur entière de m est une condition obligatoire pour que la fonction Φ soit une solution de notre équation ; m est le *nombre quantique magnétique*. Si on choisit pour valeur de m un nombre non entier, un accroissement de l'angle φ de 2π ne redonne pas la même valeur de Φ et la fonction n'est donc plus univoque. Nous pourrions démontrer, mais en faisant appel à des procédés trop élaborés, que la solution de l'équation fournissant la fonction Θ ne peut avoir de sens que lorsque le paramètre l est un entier. l est le *nombre quantique orbital* (ou *azimutal*) qui détermine la valeur du moment cinétique.

Nous devons reconnaître cependant qu'une étude attentive de l'aspect purement mathématique du problème révèle que la condition de ne faire appel qu'à des nombres entiers est liée à certaines conventions (telle, par exemple, l'étude d'une série jusqu'à un terme donné) et n'est pas dénuée d'un certain arbitraire ; mais l'extraordinaire concordance des prévisions théoriques avec l'expérience permet de penser que dans le cas présent l'intuition des physiciens ne fut pas en défaut. Supposons que les angles φ et θ restent constants et faisons varier r. Pour trouver la variation radiale de la fonction d'onde, nous devrons chercher la solution de l'équation différentielle en R. Sans nous attarder aux détails du mode de résolution, nous remarquerons que dans cette équation figurent l'énergie totale du système (E) et l'énergie potentielle (V) ; nous voyons que l'énergie totale est négative et l'énergie potentielle passe par un minimum à mesure que l'électron se rapproche du noyau. C'est une indication de ce qu'à une distance bien déterminée du noyau notre système sera parfaitement stable (l'électron se trouvera alors logé dans un « puits de potentiel »). C'est cette condition de stabilité qui exprime le fait que l'électron se place sur une orbite bien déterminée et qui permet de sélectionner les fonctions R convenables. L'énergie E sera égale à

$$E = -\frac{2m\pi^2 z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad \text{avec} \quad n = 1, 2, 3 \ldots$$

Dans cette expression le paramètre n ne peut être qu'un entier (mais ne peut être nul). Ce nombre est le *nombre quantique principal* dont la valeur caractérisa les niveaux énergétiques discrets d'un atome. Le nombre n est lié au nombre l par une relation simple :

pour une valeur donnée de n, l peut assumer toutes les valeurs 0, 1, 2. . . (n — 1). A chaque valeur de l on peut trouver $2l + 1$ valeurs de m.

Dans des atomes de grand numéro atomique les différentes valeurs de ces nombres déterminent des valeurs voisines de l'énergie. Dans les atomes où existe un champ à symétrie centrale, par exemple dans l'atome d'hydrogène ou dans l'ion hélium ne comportant qu'un seul électron (He^+), et en l'absence de tout champ extérieur, toutes les directions sont équivalentes et l'énergie E est indépendante des valeurs de n et de l.

Dans ce cas particulier le nombre quantique magnétique, bien qu'utilisé dans les calculs, ne peut avoir une signification physique précise. Mais lorsque l'atome est soumis à l'action d'un champ magnétique, à chacune des orientations de ses orbites électroniques devraient correspondre différentes valeurs de l'énergie (le champ lève la « dégénérescence » du système). Dans ces conditions les différentes valeurs du nombre quantique magnétique, qui déterminent les valeurs de la projection du moment cinétique (que nous désignerons par P_l), doivent correspondre à des niveaux énergétiques différents. Si la projection P_l sur l'un des axes se trouve fixée, les projections sur les deux autres axes resteront, du fait du principe d'incertitude, indéterminées. Pour cette même raison, la projection du moment cinétique sur un axe de coordonnées donné ne peut jamais se confondre avec la valeur du moment lui-même; s'il en était ainsi, le principe d'incertitude serait en défaut, puisqu'on connaîtrait alors avec précision les valeurs des projections sur les deux autres axes (qui seraient identiquement nulles).

Le moment cinétique est relié au nombre quantique l par la relation

$$P_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}.$$

Désignons par P_{lz} la projection de ce moment sur une direction donnée z du champ magnétique. Sa valeur devra être un multiple entier de $\frac{h}{2\pi}$:

$$P_{lz} = m \frac{h}{2\pi}.$$

Sachant qu'à chaque valeur de l il correspond $(2l + 1)$ valeurs de m, il est facile de calculer qu'à chaque valeur de n il doit correspondre un certain nombre de fonctions propres:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \ldots + (2n-1) = n^2,$$

l variant de 0 jusqu'à (n — 1). En l'absence d'un champ magnétique et dans le cas d'atomes simples, toutes ces différentes fonctions correspondent à une même énergie; en présence d'un champ, par contre, le moment cinétique pourra prendre $2l + 1$ orientations

différentes et donner lieu à l'apparition d'autant de niveaux différents (fig. 17). Il ressort donc de notre analyse que le comportement de l'électron au sein d'un atome peut être décrit à l'aide de trois nombres quantiques:

$$n = 1, 2, 3 \ldots, \quad l = 0, 1, 2 \ldots (n-1);$$
$$m = -l, \ -(l-1 \ldots), \ -1, \ 0, \ +1 \ldots, +(l-1), \ +l.$$

Cependant le comportement réel de l'électron est tel qu'en plus du vecteur moment cinétique sur « orbite », on doit adjoindre un autre vecteur pouvant prendre deux valeurs: $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ ou $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. L'introduction de ce nouveau vecteur signifierait que l'électron est animé lui-même d'un mouvement de rotation autour de son propre axe, auquel correspondrait un moment cinétique. En fait, la situation réelle serait plus compliquée, mais la description des propriétés de l'électron, tenant compte de la grandeur $\pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$, appelée spin de l'électron, fournit des résultats corrects lorsqu'on tient compte de l'analyse spectrale et d'autres phénomènes; le nombre quantique de spin S est égal à $\pm\frac{1}{2}$*).

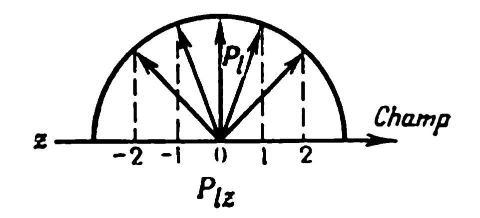


Fig. 17. Le vecteur moment cinétique P_l peut avoir $2l + 1$ projections sur l'axe d'un champ magnétique extérieur

Les fonctions d'onde correspondant aux valeurs $l = 0, 1, 2, 3 \ldots$ sont désignées par les symboles s, p, d, f. La valeur du nombre quantique principal est indiquée en plaçant ce nombre devant le symbole; par exemple, pour $n = 2$ et $l = 1$, la fonction sera $2p$. Le nombre d'électrons apparaît dans le symbole sous forme d'un indice placé au-dessus et à droite du symbole de la fonction; si, par exemple, sur un niveau avec $n = 1$, $l = 0$ on trouve deux électrons, le symbole s'écrira $1s^2$.

L'atome d'hydrogène qui possède un champ à symétrie centrale, lorsque $l = 0$, se caractérise par une répartition des probabilités à symétrie sphérique. Cela signifie que la probabilité de rencontrer l'électron à une distance donnée du noyau correspondant à $l = 0$ est en tout point la même, quels que soient les angles θ et φ. De ce fait, le moment magnétique orbital d'un atome pris dans cet état est nul.

Il nous est maintenant possible de comparer les conceptions initiales de Bohr et les résultats auxquels aboutit la mécanique ondulatoire appliquée à l'étude de l'atome. Lorsque les nombres quantiques sont petits, la différence entre les orbites prévues par

*) L'équation de Schrödinger ne tient pas compte du spin de l'électron.

Bohr et la répartition des probabilités est fort importante. Dans les régions où, selon Bohr, devrait se trouver une orbite électronique, la fonction de répartition de probabilités passe par un maximum. A mesure que les nombres quantiques croissent, ce maximum devient de plus en plus net et lorsque les nombres m et l deviennent suffisamment grands, la notion d'orbite commence à se préciser. Dans l'espace attenant au noyau on peut délimiter approximativement une zone annulaire à l'intérieur de laquelle la probabilité de rencontrer un électron est très grande.

Il nous reste à répondre à la question concernant les procédés qu'il faudrait utiliser pour trouver les formes concrètes des fonctions d'onde, préciser la signification mathématique du mystérieux symbole ψ. Un calcul exact n'est possible que dans les cas les plus simples. Les procédés de calcul approchés permettent cependant d'obtenir des résultats fort satisfaisants. Les procédés utilisés sont tous fondés sur l'idée que le choix des fonctions doit satisfaire à la condition du minimum de l'énergie des systèmes, car ce n'est que dans ce cas que le système sera stable. Les méthodes développées par Fock, Slater et autres permirent de trouver des solutions de l'équation de Schrödinger pour différents cas particuliers.

Sans nous attarder à l'analyse de ces problèmes, nous indiquerons quelques formulations de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène. Il est en effet relativement aisé de trouver la fonction ψ d'un atome d'hydrogène (ou d'un ion de configuration semblable). Si la charge du noyau est égale à Ze, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0.$$

Laissant de côté le mode de calcul, nous ne donnerons que le résultat final. La fonction d'onde orbitale de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène est :

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a}.$$

Les équations prennent une forme particulièrement simple lorsqu'on fait appel aux unités de mesure atomiques. On peut alors remplacer la fonction r/a par r et la fonction ci-dessus s'écrira :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}.$$

Nous pouvons constater qu'aussi bien la fonction d'onde orbitale que le carré de celle-ci, qui détermine la probabilité de trouver un électron en un point donné, ne dépendent que du rayon de l'orbite. Dans le cas présent, la densité électronique à une distance donnée r est en moyenne constante dans toutes les directions, c.-à-d. que la fonction d'onde orbitale possède une symétrie sphérique. On pourrait la visualiser comme un nuage sphérique (à parois diffuses dans lequel la densité décroît à mesure que l'on s'éloigne du centre où se trouve le noyau). La fonction d'onde orbitale de 2s est égale-

ment à symétrie sphérique, mais le nuage électronique se scinde en deux couches concentriques.

Les autres fonctions d'onde orbitales ne possèdent plus cette symétrie sphérique. Les fonctions d'onde orbitales p se présentent sous une forme qui rappelle vaguement une haltère (fig. 18). Une partie de ce nuage de forme plus compliquée porte une charge positive et l'autre, une charge négative; notons qu'il importe peu de savoir à laquelle de ces parties on attribuera, par exemple, le signe

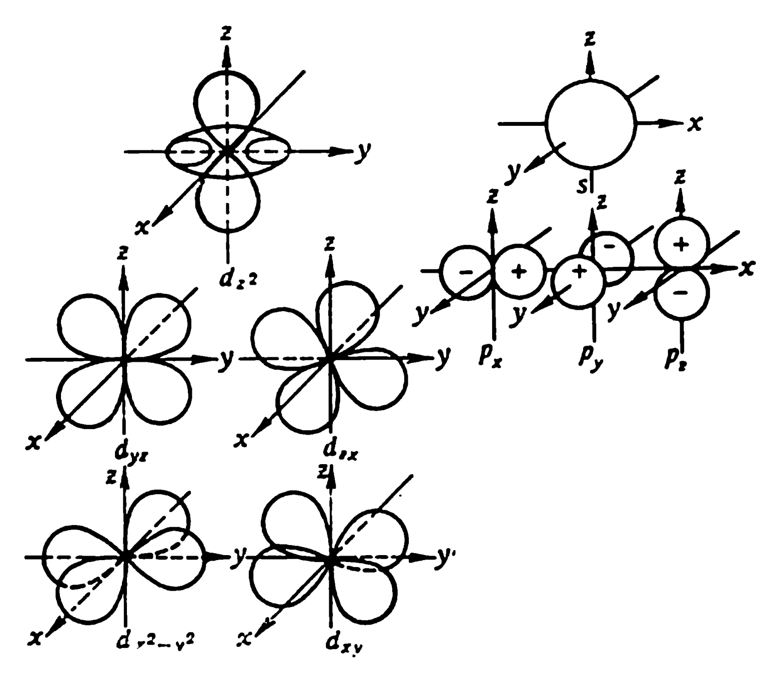


Fig. 18. Formes des orbitales s, p et d

positif. A l'origine des coordonnées se trouve le point nodulaire où la densité du nuage électronique est nulle. Il est évident que la distribution angulaire des orbitales p peut être différente; on peut représenter toute orbitale p sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales fondamentales dont les axes de symétrie se confondent avec les axes de coordonnées. Ces orbitales fondamentales, désignées par p_x, p_y et p_z, correspondent aux plans respectivement définis par $x = 0$, $y = 0$ et $z = 0$, qui sont des plans nodaux *).

Une des caractéristiques des orbitales p, qui jouent dans les processus chimiques un rôle important, est leur orientation dans l'espace. Ainsi que nous le verrons dans le Chapitre III, § 1, l'état de l'orientation des orbitales permet d'expliquer la nature de la liaison de valence ainsi que nombre de particularités structurales des molécules. Il existe cinq orbitales d, en ce sens que posant $l = 2$ on trouve cinq fonctions d'onde linéaires indépendantes qui sont

*) Il importe de ne pas perdre de vue qu'il ne s'agit que du signe de la fonction φ et non du signe de la charge elle-même.

mutuellement orthogonales; on les désigne d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}. Ces cinq orbitales sont représentées fig. 18 d'après Coulson.

Pour pouvoir procéder à une étude générale de l'équation de Schrödinger, il est commode de ne considérer que la fonction radiale et d'obtenir la solution sous forme d'un produit de deux fonctions (et non de trois). Une de ces fonctions ne dépend que du rayon $R_{nl}(r)$ et sa valeur est définie par les nombres quantiques n et l; Φ_{lm} est fonction des angles θ et φ et se trouve déterminée par les nombres quantiques l et m. Dans le cas d'une orbitale s avec $n = 1$ et $l = 0$, la fonction d'onde ne dépend pas des angles θ et φ et possède une symétrie sphérique. Les expressions des fonctions orbitales s et p correspondant à des nombres n supérieurs à l'unité sont déjà assez complexes.

Les chimistes purent obtenir des données utiles concernant la structure des molécules et la nature des liaisons chimiques sans avoir à recourir à l'étude des fonctions orbitales concrètes. Nous

Tableau 5

Certaines fonctions orbitales de l'atome d'hydrogène

Nombres quantiques			Orbitale	R_{nl}	$\Phi_{ml}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
n	l	m			
1	0	0	1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	(1)	$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left(\frac{x}{r}\right)$
2	1	(0)	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left(\frac{z}{r}\right)$
2	1	(−1)	$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left(\frac{y}{r}\right)$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

avons réuni (*Tableau* 5) un certain nombre de fonctions orbitales de l'atome d'hydrogène; on y trouve dans la 4[e] et la 5[e] colonne respectivement la fonction radiale et la fonction angulaire; la fonction totale s'obtient en multipliant ces deux fonctions l'une par l'autre (procédé de G. Gray). L'usage d'unités de mesures atomiques simplifie l'écriture.

Dans le cas où il est nécessaire de procéder à un changement de coordonnées et de passer du système cartésien au système de coordonnées sphériques, on utilisera les relations:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$
$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$
$$z = r \cos \theta.$$

Les fractions $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$ et $\frac{z}{r}$ représentent les parties trigonométriques de la fonction angulaire. C'est ainsi que la transcription suivante de la fonction angulaire ψ_{np_x} *):

$$\psi_{np_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{np}(r) \,\vdots\, \sin \theta \cos \varphi$$

est équivalente à

$$\psi_{np_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{np}(r) \frac{x}{r},$$

la transcription

$$\psi_{np_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{np}(r) \cos \theta$$

est équivalente à

$$\psi_{np_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{np}(r) \frac{z}{r}, \text{ etc.}$$

De ce fait si une fonction Φ dépend de quotients tels que

$$\left(\frac{x}{r} : \frac{y}{r} : \frac{z}{r}\right) : \Phi\left(\frac{x}{r} : \frac{y}{r} : \frac{z}{r}\right),$$

cela signifie qu'elle dépend des expressions trigonométriques sin θ, cos φ, sin φ, cos θ, qui figurent dans les parties angulaires de la fonction ψ.

12. Le principe de Pauli et l'occupation des niveaux électroniques

D'après Bohr, le fait que les électrons n'occupent pas au sein de l'atome le niveau énergétique le plus bas est une question de grande importance théorique. En effet, il n'y a, semble-t-il, aucune raison pour que le troisième électron d'un atome de lithium doive être placé sur un niveau énergétique plus élevé que celui occupé par les deux électrons de l'hélium. C'est en 1925 que Wolfgang Pauli, inspiré par les idées de Bohr, formula son principe d'exclusion, selon lequel deux électrons identiques ne peuvent coexister; la découverte de ce principe fait ressortir un autre trait spécifique

*) Le trait vertical en pointillé indique la partie radiale et la partie angulaire de la fonction.

du monde des quanta. En effet, admettons par hypothèse que l'état d'un électron au sein de l'atome puisse se modifier d'une manière continue. Dans ce cas aussi bien son énergie que son impulsion pourraient varier d'une quantité aussi petite que l'on voudra, et toute distinction entre les différents électrons s'effacera complètement. Si l'on admet d'autre part que l'état d'un électron ne peut se modifier qu'à condition que toutes les grandeurs caractérisant son état changent brusquement (conformément aux variations discontinues des nombres quantiques), toute la portée du principe d'exclusion devient immédiatement évidente. Selon ce principe, qu'il ne peut y avoir plusieurs particules caractérisées par les mêmes valeurs des quatre nombres quantiques, ce qui revient à affirmer que les fonctions d'onde ne peuvent être qu'antisymétriques. Il existe une connexion profonde entre le principe de Pauli et le système périodique de Mendéléev. La limitation de nombre d'électrons pouvant remplir une couche donnée est fondée sur le principe d'exclusion de Pauli, et cela a pour conséquence de rendre inévitable un caractère successif de l'occupation des couches électroniques qui correspond à l'existence dans le système de Mendéléev de groupes d'atomes formant les différentes périodes. L'accord parfait entre le principe de Pauli et le système périodique est une nouvelle preuve de ce que les lois de la Nature sont des lois quantiques.

Jusqu'à présent, parlant de fonctions d'onde des électrons nous n'avons pas fait appel à la notion de spin. Or, lorsqu'une fonction d'onde est assignée, il nous reste à déterminer quel est le spin de l'électron; on y procède de la manière suivante : on présente la fonction d'onde totale sous forme d'un produit de deux fonctions: fonction orbitale, dans laquelle on ne tient pas compte du spin, et fonction de spin qui permet d'évaluer la probabilité de rencontrer l'électron avec un spin donné.

Selon le principe de Pauli, deux particules ne peuvent avoir les nombres quantiques identiques, c.-à-d. qu'elles ne peuvent se trouver dans les mêmes états. Donc le principe introduit une limitation quant aux propriétés que doivent posséder les fonctions d'onde. Soient deux électrons n° 1 et n° 2 situés dans les champs d'action des noyaux a et b. Le carré de la fonction de spin caractérise la probabilité pour que la projection du moment de spin de l'électron possède une valeur donnée sur une direction choisie. La projection du moment de spin, exprimée en unités $\frac{h}{2\pi}$, ne peut assumer que les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. La fonction qui décrit les différents états d'un électron pour lesquels la projection du moment de spin a pour valeur $+\frac{1}{2}$ est désignée fonction α, et celle qui décrit les états correspondant à une projection égale à $-\frac{1}{2}$ est désignée fonction β. Dans ces conditions, lorsque nous voudrons indiquer que l'électron

nº 1 appartient au noyau a et que l'électron nº 2 est lié au noyau b, nous devrons écrire : $\psi_a(1)\,\alpha(1)$ et $\psi_b(2)\,\beta(2)$. La fonction totale du système sera alors : $\Phi = \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\alpha(1)\,\beta(2)$. On peut évidemment admettre que les électrons 1 et 2 échangent leurs places auprès des noyaux a et b et inverser les sens de leurs spins. Nous obtiendrons alors d'autres fonctions correspondant à la même énergie telles que

$\psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\alpha(1)\,\alpha(2)$ avec orientation de spins ($\downarrow\downarrow$),

$\psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\beta(1)\,\beta(2)$ avec orientation de spins ($\uparrow\uparrow$),

$\psi_a(1)\psi_b(2)\,\alpha(1)\,\beta(2)$ avec orientation de spins ($\downarrow\uparrow$), etc.

L'état correspondant à la première ligne est celui pour lequel les deux électrons ont des projections du spin égales à $+\frac{1}{2}$, celui de la deuxième ligne correspond à des spins $-\frac{1}{2}$, celui de la troisième à des spins $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$. Les fonctions qui changent de signe lorsqu'on permute des électrons, par exemple

$$\psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_b(1)\,\psi_a(2),$$

sont appelées *fonctions antisymétriques*, tandis que celles qui restent inchangées par permutation des électrons, par exemple

$$\psi_b(1)\,\psi_b(2) + \psi_a(1)\,\psi_b(2)$$

sont des *fonctions symétriques*.

Seules les fonctions antisymétriques sont aptes à décrire les états d'un système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Supposons que le principe de Pauli soit en défaut et que dans le système considéré nous ayons deux électrons caractérisés par les quatre nombres quantiques n, l, m, s. Permutons nos électrons. La fonction d'onde totale ne doit pas changer par permutation puisqu'il n'y a eu aucun changement dans le système, les électrons étant identiques, mais du fait de son antisymétrie elle doit changer de signe.

On ne peut concilier ces contradictions qu'en posant que la fonction totale est nulle. Autrement, toute fonction antisymétrique tient compte du principe de Pauli et les états qui sont incompatibles avec ce principe ne peuvent être réalisés, c.-à-d. que la probabilité de leur réalisation est nulle. La conclusion qui s'impose est que les fonctions d'onde (totales) ne peuvent être qu'antisymétriques. C'est la formulation la plus générale du principe de Pauli.

L'énergie d'un électron se trouvant au sein d'un atome dépend des nombres quantiques n et l. Plus le nombre d'électrons que comporte un atome est grand, plus le champ auquel est soumis un électron donné se distingue d'un champ coulombien et plus son énergie se trouve être fonction des deux nombres quantiques. De ce fait,

l'occupation des niveaux énergétiques par les électrons s'effectue d'une manière quelque peu différente que celle à laquelle on devrait s'attendre; on débute par remplissage de la couche pour laquelle $n = 1$, puis de celle pour laquelle $n = 2$, etc. Passant de l'hydrogène à l'hélium on remplit la couche électronique $n = 1$ et la formule électronique de l'hélium est $1s^2$. Commence ensuite l'occupation de la couche $n = 2$. Dans l'atome de lithium, cette couche ne renferme qu'un seul électron s: Li $1s^22s$. Le béryllium comporte deux électrons dans cette couche $n = 2$: Be $1s^22s^2$. On assiste ensuite au remplissage progressif des orbitales p. L'atome de bore ne possède qu'un seul électron p:

$$\mathrm{B}\ 1s^22s^22p.$$

Le néon en comporte six:

$$\mathrm{Ne}\ 1s^22s^22p^6.$$

La couche $n = 2$ se trouve alors entièrement remplie.

Dans le sodium commence l'occupation de la couche $n = 3$:

$$\mathrm{Na}\ 1s^22s^22p^63s.$$

L'argon, lui, possède huit électrons dans cette couche:

$$\mathrm{Ar}\ 1s^22s^22p^63s^23p^6.$$

Il apparaît alors que le niveau énergétique $4s$ se trouve placé plus bas que le niveau $3d$, qui sans cela devrait commencer à se remplir dans l'atome de potassium. De ce fait la structure électronique du potassium est:

$$\mathrm{K}\ 1s^22s^22p^63s^23p^64s.$$

On observe d'autres anomalies de succession des niveaux dans d'autres rangées du système périodique, ce qui fait qu'apparaissent des suites d'éléments possédant des couches internes qui ne sont pas entièrement occupées et des couches électroniques externes semblables [Sc—Cu][Y—Ag]. On aboutit aux lanthanides et aux actinides. La succession de l'occupation des différents niveaux est schématiquement représentée fig. 19.

Dans les atomes multiélectroniques, on doit envisager non seulement les interactions des électrons avec le noyau mais aussi celles des électrons eux-mêmes. Ce problème des interactions des électrons est extrêmement compliqué et ne peut être traité que par des méthodes d'approximation développées par D. Hartree et V. Fock.

Lorsqu'on considère un système à deux électrons et que l'on admet que les nombres quantiques de chacun d'eux sont indépendants de ceux de l'autre, il est facile de se rendre compte de ce que le moment cinétique total du système peut être déterminé par addition des vecteurs correspondants.

Si les spins des électrons sont antiparallèles, le spin résultant est nul, ce qui correspond à un état de *singulet*, dans lequel l'atome ne possède aucun moment magnétique; si les spins sont parallèles, leur somme est égale à l'unité, le spin résultant (qui est un vecteur)

peut alors s'orienter de différentes manières dans un champ magnétique et sa projection sur la direction de ce champ peut avoir pour valeur 1, 0 et —1. On obtient donc trois états différents se distinguant par la valeur de l'énergie, donc trois sous-niveaux. L'état d'un système dont le spin résultant est égal à l'unité s'appelle un *triplet*. Un atome dans cet état possède donc un moment magnétique différent de zéro. Comme nous n'avons considéré que l'état s d'un atome pour lequel $l = 0$, le nombre quantique orbital total doit également être nul.

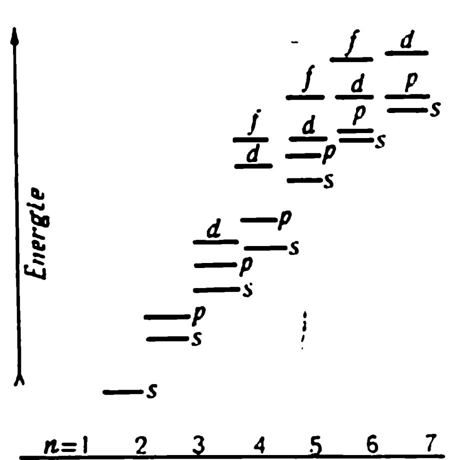


Fig. 19. Niveaux énergétiques des orbitales atomiques

Dans un atome complexe on trouve plusieurs directions, de sorte que pour caractériser son état, il est tout indiqué de faire la somme des vecteurs moments orbital et de spin de ses électrons. Afin d'éviter toute confusion dans les notations, nous marquerons les vecteurs résultants d'un trait horizontal placé au-dessus de leurs symboles $\left(\text{les vecteurs étant mesurés en unités } \frac{h}{2\pi}\right)$; le vecteur résultant moment orbital sera $\overline{L} = \Sigma l_i$ et le vecteur résultant moment de spin sera $\overline{S} = \Sigma s_i$. Ces deux vecteurs résultants peuvent être additionnés à leur tour, ce qui donnera le moment total : $\overline{I} = \overline{S} + \overline{L}$; ce moment peut assumer au total $2\overline{S} + 1$ valeurs et parcourir de $\overline{L} + \overline{S}$ jusqu'à $\overline{L} - \overline{S}$ (lorsque $\overline{L} > \overline{S}$). La grandeur $2\overline{S} + 1$ détermine la *multiplicité* de l'état considéré. Les valeurs de $\overline{L}$ égales à 0, 1, 2 et 3 sont généralement indiquées par les majuscules S, P, D, F. Dans un atome d'hélium, par exemple, il y a deux électrons $1s^2$; pour ces deux électrons $l = 0$ et donc $\overline{L} = 0$. La valeur totale du moment de spin peut être nulle ou égale à 1, et donc la grandeur $2\overline{S} + 1$ peut être égale soit à 1 soit à 3. Cette dernière valeur doit cependant être rejetée, car lorsqu'il n'y a que deux électrons, cela exigerait que les quatre nombres quantiques soient les mêmes pour ces deux électrons, ce qui est impossible en vertu du principe de Pauli. Il ne subsiste donc que la valeur $\overline{L} = 0$. On utilise la notation suivante : on met en haut et à gauche de ce symbole un nombre qui indique la multiplicité de l'état ; en bas et à droite la valeur de $\overline{L}$. C'est ainsi que l'état (ou comme on dit couramment, le terme) de l'atome d'hélium sera noté : $^1S_0$ (voir *Tableau 6*).

Lorsqu'il est indispensable de tenir compte de l'interaction spin-orbitale, on doit faire la somme des vecteurs $\overline{L}$ et $\overline{S}$ de tous les électrons et trouver le vecteur résultant ($\overline{I}$).

Tout noyau atomique possède son propre spin (moment interne) qui peut avoir différentes valeurs multiples (entières ou demi-entières)

Tableau 6

Nombres quantiques de spin

S_1	S_2	S	Spins
1/2	1/2	1	↑ ↑
−1/2	−1/2	−1	↓ ↓
−1/2	+1/2	0	↓ ↑
+1/2	−1/2	0	↑ ↓

de $\frac{h}{2\pi}$. La valeur du spin d'un noyau se déduit de l'étude de la structure hyperfine des spectres atomiques (A. Térénine et L. Dobretsov. 1928) relevés par les méthodes radiospectroscopiques ou autres. Si la masse du noyau s'exprime par un nombre pair, le spin de ce noyau sera égal à zéro ou à un entier, mais si la masse s'exprime par un nombre impair, le spin du noyau aura une valeur fractionnaire. Le spin sera nul si la masse et le numéro atomique de l'atome considéré sont des nombres pairs. L'interprétation de ce résultat découle tout naturellement du modèle protono-neutronique du noyau : on attribue à chaque proton et à chaque neutron un spin $\frac{1}{2}$, ce qui fait que les sommes vectorielles résultantes se conforment à la règle ci-dessus.

Chapitre III

LA MOLÉCULE

1. La liaison chimique

Bien des fois, voulant faire remarquer que la molécule est une unité structurale, on commet l'erreur de délimiter arbitrairement au sein de son milieu d'existence une certaine entité structurale. Ce faisant, on ne tient aucun compte des liaisons qui existent entre les atomes constituant la molécule et le milieu ambiant ou bien on affirme *a priori* que ces liaisons sont faibles ou même négligeables. Dans ce cas, comme dans nombre d'autres d'ailleurs, les représentations idéalisées ou schématisées furent fort utiles aux étapes initiales de développement de la chimie, mais devinrent ensuite un obstacle freinant les progrès de cette science et durent donc être révisées et rénovées. De nos jours, on ne trouve guère de chimistes qui s'efforceraient de distinguer des molécules isolées dans un cristal ionique, tel le chlorure de sodium; par contre; dans les systèmes biochimiques, la notion de molècule reste encore indéfinie et devrait quelquefois être remplacée par la notion de structure subcellulaire. Bien entendu, la notion de molécule conserve toute sa signification dans de nombreux cas, à condition toutefois de tenir compte des caractéristiques du milieu au sein duquel se trouve la molécule. Nous aboutissons ainsi à une conception plus générale des systèmes dans lesquels jouent des forces d'interaction entre les différents constituants. Au cas où les forces d'interaction s'exerçant entre certains composants du système seraient très intenses, tandis que celles concernant les autres composants seraient faibles, le système doit être considéré comme constitué d'unités structurales distinctes. Dans l'hydrogène à l'état gazeux, les forces de liaison entre atomes (H) sont plus intenses que les forces d'interaction des molécules (H_2), ce qui permet de considérer ces molécules comme des particules isolées. Dans un cristal de chlorure de sodium NaCl, les forces de liaison des différents ions sont tellement intenses qu'il nous est impossible de trouver une paire d'ions qui soient plus fortement liés l'un à l'autre que ne le sont les autres paires. On ne pourra donc discerner dans ce système des molécules isolées de NaCl. Dans les systèmes biologiques la notion de liaison devient plus complexe et ne peut être réduite à de simples forces d'attraction entre particu-

les. Dans ces systèmes une partie constituante peut influer sur les autres constituants par les moyens les plus divers (impulsions éléctriques, régulations hormonales de la synthèse et de l'activité des enzymes, etc.). Considérer un tel système comme un simple mélange de différentes molécules cela serait une grave erreur. Afin de pouvoir tenir compte des différents modes d'interaction des parties constituantes d'un système donné, il faudrait commencer par l'étude des molécules isolées les plus simples. Une telle étude est admissible puisqu'on connaît de nombreux systèmes où les interactions de la molécule avec le milieu sont vraiment très faibles et où la molécule existe effectivement en tant qu'un constituant indépendant. C'est le cas notamment des molécules d'hydrogène et d'autres gaz, des molécules de liquides faiblement polaires et, dans une certaine mesure, des molécules à liaison covalente formant des réseaux cristallins moléculaires facilement dissociables.

Les idées qualitatives concernant l'établissement de liaisons chimiques fondées sur les lois de la mécanique ondulatoire sont relativement simples. Lorsque deux atomes se combinent, les électrons se comportent de telle façon que leurs fonctions d'onde se recouvrent mutuellement, ce qui signifie que, quelque part dans la région comprise entre les atomes, la densité électronique se trouve accrue. Considérons deux atomes se trouvant à grande distance l'un de l'autre. Supposons que la couche électronique extérieure de l'un renferme un électron *s* et celle de l'autre, un électron *p*. La probabilité de rencontrer un électron à une distance donnée de l'atome se calcule en déterminant le carré de la fonction ψ^2 (ou plus exactement $\psi\psi^*$). S'il s'agit de calculer la probabilité de trouver un électron à une distance r du noyau dans une couche sphérique d'épaisseur dr, on devra déterminer la « densité sphérique » $\sigma = R(r)\, r^2 dr$, où R est la partie radiale de la fonction d'onde. En effet, comme l'aire d'une sphère est égale à $4\pi r^2$, si nous augmentons le rayon de dr, nous définissons une coque dont le volume sera $4\pi r^2 dr$. En multipliant ce volume par le carré de la partie radiale de la fonction d'onde, nous obtiendrons la probabilité de rencontrer un électron en n'importe quel point de cette coque et non en un point donné. En faisant figurer le facteur 4π dans l'expression de la fonction radiale R, nous trouvons bien l'expression ci-dessus. Pour chacun de nos atomes, tant qu'ils sont situés à grande distance l'un de l'autre, cette fonction se traduit par une courbe représentant la variation de σ en fonction de r. Cette courbe présente un maximum qui correspond à la plus grande probabilité de rencontrer l'électron à une distance donnée du noyau; au-delà de 1 à 1,5 Å, cette probabilité tend vers zéro.

A mesure que les atomes se rapprochent l'un de l'autre, leurs fonctions d'onde se recouvrent. Cela correspond à une interaction d'électrons appartenant à des atomes différents. Lorsque les maximums des courbes représentant les densités électroniques se recouvrent, les électrons se trouvent fortement perturbés. Cette

perturbation se résoud par l'apparition d'une nouvelle orbitale. Cela signifie que si l'on voudrait calculer la répartition de la densité électronique, on ne pourra plus utiliser tout simplement l'une ou l'autre des fonctions qui décrivaient la répartition de la densité électronique pour un atome isolé.

Le problème de la liaison chimique se réduit essentiellement au problème du choix d'une fonction convenant au calcul de la densité électronique dans chaque type de molécule; il importe également de se faire une idée de cette nouvelle répartition de la densité électronique. Le rapprochement des atomes ne peut évidemment être poursuivi indéfiniment. A un moment donné, apparaissent des forces répulsives qui arrivent à équilibrer les forces attractives, dès que la distance séparant les centres des atomes atteint une certaine valeur dite valeur d'équilibre. Cette distance d'équilibre est celle qui correspond à la formation d'une molécule à partir d'atomes isolés. Il va de soi que, lors du rapprochement des atomes, l'énergie potentielle doit croître ou décroître. Une diminution de l'énergie potentielle signifierait qu'il existe des forces d'attraction interatomiques et que de ce fait l'énergie d'une paire d'atomes séparés par la distance d'équilibre serait plus faible que celle de deux atomes isolés.

L'énergie de liaison est la part de l'énergie totale d'une molécule qui correspond à l'union de ses deux atomes pris dans le même état électronique qu'ils possèdent dans la molécule. Il en résulte donc que la somme de toutes les énergies de liaison est égale à l'énergie nécessaire pour dissocier la molécule en atomes et pour faire s'éloigner ces atomes les uns des autres à une distance infiniment grande, tout en respectant l'état électronique qu'ils possédaient dans la molécule. Il est extrémement difficile sinon impossible de trouver une solution de l'équation d'onde décrivant un système aussi complexe que l'est la molécule, même si celle-ci ne comporte que deux atomes. On en est donc réduit à simplifier le problème en usant de procédés plus ou moins justifiables. On utilise deux procédés de calcul approché permettant de déterminer la distribution de la densité électronique dans une molécule. L'un de ces procédés est appelé *méthode des orbitales moléculaires* (OM) et l'autre, *méthode des doublets électroniques.*

Dans la méthode OM la molécule est traitée comme un atome. Lorsqu'on étudie un atome, on attribue à chacun des électrons une fonction d'onde que l'on appelle une orbitale atomique et qui permet de calculer la probabilité de rencontrer l'électron en un point donné de l'espace. En considérant une molécule, on pourrait de même trouver une fonction d'onde que l'on désignerait par analogie une *orbitale moléculaire* (OM). Dans la terminologie « classique » cette fonction devrait déterminer l'« orbite » de l'électron au sein d'une molécule. Lorsqu'on considère un atome, l'orbitale ne possède qu'un seul centre; dans le cas des molécules les orbitales sont en général polycentriques. Cette différence mise à part, la méthode

OM établit une analogie parfaite entre un atome et une molécule. La fonction d'onde correspond à un niveau énergétique bien déterminé. Pour calculer l'énergie totale d'une molécule, on additionne les énergies des niveaux énergétiques et on tient compte de l'énergie de répulsion mutuelle des électrons.

Pour définir la fonction d'onde, on utilise les nombres quantiques exactement comme on l'a fait dans l'étude de la structure de l'atome. Les électrons sont caractérisés par leurs spins. Le principe d'exclusion de Pauli conserve toute sa valeur de sorte qu'après avoir déterminé toutes les orbitales d'une molécule, leur occupation par les électrons s'effectue de telle manière que chaque orbitale ne reçoit que deux électrons de spins opposés.

2. La méthode des orbitales moléculaires

Considérons une particule qui serait constituée de deux noyaux A et B et d'un seul électron gravitant autour d'eux (fig. 20). Lorsque l'électron approche du noyau A, ce dernier exerce sur l'électron une action notablement plus importante que celle du noyau B. On peut donc considérer avec une certaine approximation que la fonction d'onde de l'électron coïncide alors avec la fonction atomique caractéristique de l'atome A, soit ψ_A. Une situation analogue existe lorsque l'électron est situé au voisinage du noyau B (fonction atomique ψ_B). L'état réel de l'électron se trouvera décrit par une certaine fonction moléculaire dite orbitale moléculaire (OM) que l'on peut représenter d'une manière approchée comme une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques:

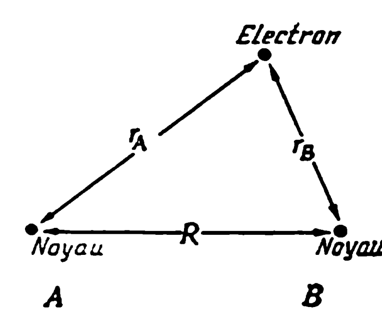


Fig. 20. Schéma d'une molécule AB ne comportant qu'un seul électron

$$\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B,$$

où C_1 et C_2 sont des constantes.

Lorsqu'on utilise cette approximation, la méthode OM porte le nom de *méthode LCAO* (linear combination of atomic orbitals, Mulliken, 1935). Ce procédé peut paraître à première vue comme une contribution bien modeste à l'ampleur du problème à résoudre. Il reste en effet de définir les critères qu'il faudrait utiliser pour déterminer convenablement les valeurs des coefficients C_1 et C_2.

L'état le plus stable d'une molécule correspond au minimum de son énergie. On doit donc chercher à obtenir une relation entre les valeurs de ces coefficients et l'énergie et, en faisant varier ces valeurs, trouver celles qui correspondent au maximum de stabilité de la molécule. Ce procédé de calcul est appelé *méthode de variation des constantes.* Dans le cas considéré ce procédé repose sur la recherche

du minimum d'énergie du système A — B. Reprenons l'équation de Schrödinger sous la forme la plus générale:

$$H\psi = E\psi.$$

L'hamiltonien H appliqué à la fonction ψ fournit la fonction elle-même multipliée par une grandeur constante E qui n'est autre que l'énergie du système. Puisque la probabilité est mesurée par le carré de cette fonction ψ^2, en multipliant les deux membres de l'équation de Schrödinger par ψ, nous pourrons évaluer l'intégrale $\int \psi^2 dV$ qui donnera la variation de $\psi^2 dV$ dans tout l'intervalle de variation des variables. dV est un petit élément de volume. Du fait que E est une grandeur constante, nous pouvons la placer en facteur à l'intégrale. Nous obtenons alors:

$$\int \psi H \psi dV = \int \psi E \psi dV = E \int \psi^2 dV,$$

d'où

$$E = \frac{\int \psi H \psi dV}{\int \psi^2 dV}.$$

H est un opérateur et l'on ne peut donc le permuter.

Il s'agit maintenant de trouver une fonction ψ telle qu'elle satisfasse à la condition du minimum d'énergie, ce qui revient à obtenir les valeurs convenables des coefficients C_1 et C_2, pour lesquelles E soit minimale. L'hamiltonien H, appliqué à des fonctions réelles, permet d'effectuer la substitution:

$$\int \psi_A H \psi_B \, dV = \int \psi_B \, H \psi_A \, dV.$$

La suite du calcul comporte les opérations suivantes: dans l'expression obtenue nous remplaçons ψ par la somme $C_1\psi_A + C_2\psi_B$, ce qui donne:

$$\frac{\int \psi H \psi \, dV}{\int \psi\psi \, dV} = \frac{C_1^2 \int \psi_A H \psi_A \, dV + 2C_1C_2 \int \psi_A H \psi_B \, dV + C_2^2 \int \psi_B H \psi_B \, dV}{C_1^2 \int \psi_A^2 \, dV + 2C_1C_2 \int \psi_A\psi_B \, dV + C_2^2 \int \psi_B^2 \, dV}.$$

Cette longue équation peut être transcrite sous une forme plus laconique. Pour ce faire, posons:

$$\int \psi_A H \psi_B \, dV = H_{12}; \qquad \int \psi_A H \psi_A \, dV = H_{11}$$

$$\int \psi_A \psi_B \, dV = S_{12}; \qquad \int \psi_B H \psi_B \, dV = H_{22}$$

et remarquons que

$$\int \psi_A^2 \, dV = 1 \quad \text{et} \quad \int \psi_B^2 \, dV = 1.$$

Ces deux intégrales servent à la normalisation; la quantité sous le signe d'intégration représente la probabilité de rencontrer l'élec-

tron dans un volume élémentaire. La somme de toutes ces probabilités est égale à l'unité, puisque l'électron doit bien circuler quelque part.

Nous pouvons exprimer l'énergie E par la relation

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{12}}$$

Notre but est de définir les valeurs de C_1 et de C_2 pour lesquelles l'énergie E sera minimale. Cela équivaut à exiger que les dérivées de E par rapport aux coefficients C doivent être nulles:

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$$

Après avoir calculé ces dérivées de E, nous obtiendrons deux équations

$$\frac{C_1H_{11} + C_2H_{12}}{C_1^2 + 2C_1C_2 + C_2^2} - (C_1 + C_2S_{12}) \frac{C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22}}{(C_1^2 + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2)^2} = 0$$

$$\frac{C_1H_{12} + C_2H_{22}}{C_1^2 + 2C_1C_2 + C_2^2} - (C_1S_{12} + C_2) \frac{C_1^2H_{11} + 2C_1C_2H_{12} + C_2^2H_{22}}{(C_1^2 + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2)^2} = 0$$

En multipliant les deux membres de ces équations par le facteur $(C_1^2 + 2C_1C_2S_{12} + C_2^2)^2$ et en notant qu'après avoir effectué cette multiplication, le deuxième terme de chacune de ces équations devient une expression qui est égale à E, nous arrivons à

$$C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$
$$C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0$$

D'où vient l'expression qui relie entre elles les valeurs de C_1 et de C_2:

$$-C_1 = C_2 \frac{H_{12} - ES_{12}}{H_{11} - E}$$

En excluant C de nos équations, nous arrivons à une équation déterminant E:

$$E^2(1 - S_{12}^2) - E(H_{11} + H_{22} - 2S_{12}H_{12}) + H_{11}H_{12} - H_{12}^2 = 0$$

la plus petite des racines de cette équation fournit la valeur minimale de l'énergie E qui est donc celle qui convient le mieux à notre problème.

Nous aurions pu décomposer la fonction ψ en un grand nombre de termes (« fonctions de base » ψ_1, ψ_2, ψ_3 . . .)

$$\psi = \Sigma C_i \psi_i$$

et ceci nous aurait permis d'obtenir un système d'équations analogues à celles que nous avons obtenues, ce système se laisserait représenter par

$$\sum C_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

Le nombre de termes du type ($H - ES$) dans chaque ligne et le nombre de lignes dans le système d'équations seraient égaux au nombre de « fonctions de base » ψ_i.

Une solution différente de zéro d'un tel système d'équations homogènes (système d'équations « séculaires ») ne peut être obtenue qu'à la condition que son déterminant soit nul *):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \ldots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \ldots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & & \\ H_{n1} - E_{n1} & H_{n2} - E_{n2} & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Le développement du déterminant fournit une équation dont le degré et le nombre de racines sont égaux au nombre de fonctions de base. Connaissant la racine la plus petite, on peut déterminer les coefficients C et donc la fonction dont le carré représente la répartition des probabilités la plus proche de la répartition réelle. Dans le cas concret d'un électron soumis à l'action du champ créé par deux noyaux, les deux fonctions sont identiques et donc $H_{11} = H_{22}$; de ce fait l'équation se trouve simplifiée:

$$E^2 (1 - S_{12}^2) - 2E (H_{11} - S_{12} H_{12}) + H_{11}^2 - H_{22}^2 = 0$$

Cette équation peut prendre la forme:

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES_{12})^2$$

Cette équation a pour racines

$$E_1 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

Portant ces valeurs de E dans l'équation qui représente le rapport $\frac{C_1}{C_2}$, on trouve deux valeurs possibles de ce rapport, soit

$$\frac{C_1}{C_2} = +1 \quad \text{et} \quad \frac{C_1}{C_2} = -1$$

On peut alors mettre la fonction ψ sous la forme:

$$\psi_1 = C_1 (\psi_A + \psi_B) \text{ et } \psi_2 = C_1 (\psi_A - \psi_B)$$

On obtient donc deux fonctions auxquelles doivent correspondre deux états distincts du système noyau A — électron — noyau B. Dans le premier cas, la probabilité d'existence d'un système complexe est plus grande que celle d'états distincts, tandis que la seconde solution correspond au résultat inverse.

---

*) Les équations de ce type apparaissent dans les calculs de la mécanique céleste destinés à déterminer les perturbations séculaires, d'où la dénomination « équations séculaires ».

Utilisant les conditions de normalisation, on peut évaluer les coefficients C_1 et C_2. Il vient:

$$S_{12}=\int \psi_A\psi_B\,dV, \qquad \int \psi_A^2\,dV=1 \quad \text{et} \quad \int \psi_B^2\,dV=1,$$

$$\int \psi_1^2 dV=C_1^2\int ({}_A\psi-\psi_B)^2 dV=C_1^2\left[\int \psi_A^2\,dV+2\int \psi_A\psi_B\,d\tau+\right.$$

$$\left.+\int \psi_B^2\,d\tau\right]=2C_1^2(1+S_{12})=1, \text{ c.-à-d.}$$

$$C_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} \quad \text{et} \quad C_2=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}$$

L'énergie E dépend de la distance R. La solution pour E_1 est telle que E_1 passe par un minimum pour une valeur donnée de R_0; cela signifie que la fonction ψ_1 correspond à une molécule stable H_2^+, et, au rapprochement mutuel des particules constituantes, des forces attractives commencent à se manifester. Cet état est un *état liant*. La fonction ψ_2 conduit à un résultat différent: l'énergie E croît indéfiniment à mesure que R diminue. Dans le cas où les particules se rapprochent les unes des autres, l'énergie du système croît et des forces répulsives se font donc jour. Cet état est donc un *état antiliant* (fig. 21).

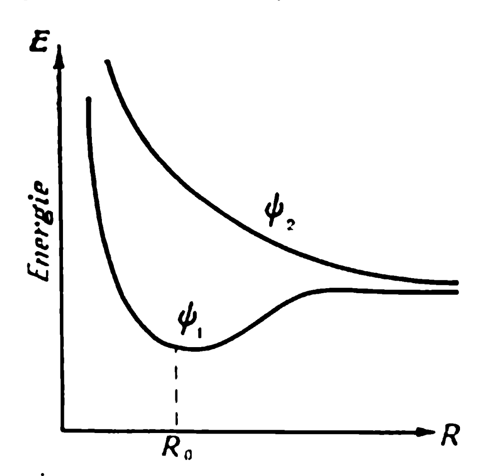


Fig. 21. L'état liant et l'état antiliant d'un système comportant deux protons et un électron

Le premier état est réalisé lorsque l'énergie des systèmes passe par un minimum lors du rapprochement mutuel des atomes (fonction d'onde orbitale ψ_1): le second état correspond au cas où l'énergie du système croît indéfiniment, la formation d'une molécule stable est donc exclue (fonction d'onde orbitale ψ_2)

Le système concret le plus simple qui soit et qui correspond au cas étudié est celui comportant deux protons et un électron, c.-à-d. une molécule ionisée H_2^+. L'énergie potentielle d'un tel système se compose de l'énergie potentielle de l'électron soumis à l'action simultanée de deux noyaux et de l'énergie d'interaction internucléaire. L'énergie potentielle d'un électron circulant dans le champ du noyau A est égale à $-\frac{e}{r_A}$, ou bien, en prenant comme unité de mesure la charge électronique, elle vaut $-\frac{1}{r_A}$. De même l'énergie potentielle d'un électron situé dans le champ du noyau B est égale à $-\frac{1}{r_B}$. En utilisant la même unité de charge électronique, l'énergie d'interaction de deux protons égale $\frac{1}{R}$.

L'énergie potentielle totale du système est donc:

$$V=\frac{1}{R}-\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_B}$$

En portant cette valeur dans l'équation de Schrödinger

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V\right)\psi=E\psi$$

il vient:

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_B}\right)\psi=E\psi$$

Comparons cette expression à la forme opérationnelle de l'équation de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi$$

nous voyons que l'hamiltonien H s'identifie à l'expression entre parenthèses du premier membre:

$$H=-\frac{\Delta}{2}+\frac{1}{R}-\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_B}$$

En augmentant la distance séparant les protons, les termes en R et r_B tendront vers zéro et l'équation se réduira à celle correspondant à un système formé par un proton et un électron, qui n'est autre que l'atome d'hydrogène:

$$\left(-\frac{\Delta}{2}-\frac{1}{r_A}\right)\psi=E\psi$$

Nous indiquerons ci-dessous les fonctions qui sont des solutions de cette équation. Toute solution doit réduire l'équation à une identité et fournir une relation entre ψ et r_A; en outre, puisque $\psi^2 dV$ représente la probabilité de trouver un électron dans un petit élément de volume dV, la fonction d'onde fournit une représentation spatiale de la distribution des probabilités de rencontrer l'électron en différents points de l'espace au voisinage d'un noyau de l'atome d'hydrogène.

Le procédé d'étude que nous venons d'esquisser est appelé *solution approchée du problème « monoélectronique » par la méthode LCAO*. Le principe en est de substituer à la fonction d'onde réelle d'une molécule une combinaison linéaire de fonctions atomiques. Ce problème est dit monoélectronique tout simplement parce que nous avons appliqué l'idée générale de la méthode à un cas concret, celui de l'ion H_2^+ qui est une particule comportant deux protons et un électron.

Dans tous les cas où l'on considère les atomes en état excité, et non pas dans un état fondamental, l'orbitale moléculaire est formée à partir d'orbitales d'atomes excités. Si les énergies des atomes excités sont du même ordre de grandeur, les fonctions ψ_1 et ψ_2 sont symétriques par rapport à l'axe de la molécule et se recouvrent aussi largement que possible. Un faible recouvrement des fonctions

signifie que les valeurs des intégrales S et H_{12} sont faibles, ce qui entraîne que les énergies E_1 et E_2 des deux états considérés sont approximativement égales à H_{11}. Dans ces conditions un rapprochement mutuel des noyaux ne pourra s'accompagner d'un gain d'énergie et donc l'établissement d'une liaison entre atomes ne se produira pas.

Des liaisons particulièrement fortes sont formées par les orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, etc. Lorsqu'une combinaison comporte deux orbitales s ou deux orbitales p, on obtient une orbitale de type σ, la charge électronique est alors répartie sur une surface

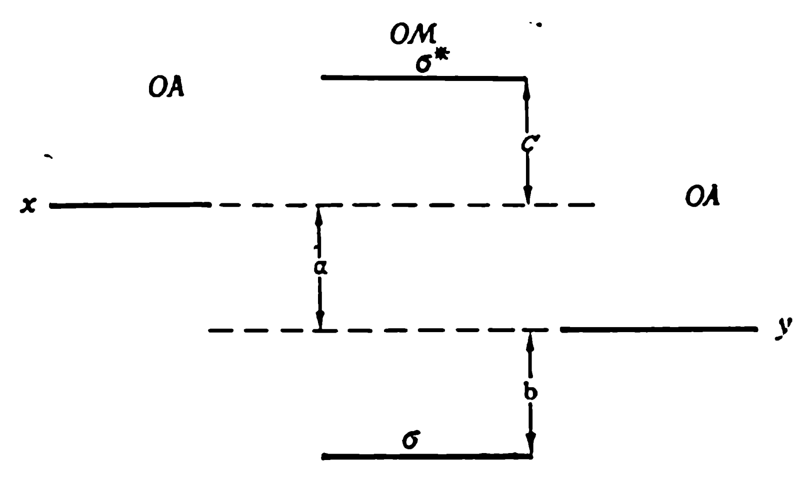


Fig. 22. Formation des orbitales moléculaires (OM) à partir d'orbitales atomiques (OA) $2s$ lors de la combinaison des atomes x et y

y désigne l'atome le plus électronégatif: σ, l'orbitale liante; σ^*, l'orbitale antiliante (niveau énergétique c). La différence des niveaux énergétiques des orbitales atomiques de x et de y égale à a caractérise le caractère ionique de la liaison. L'intervalle b est proportionnel au degré de recouvrement des fonctions d'onde orbitales, et la liaison est d'autant plus forte que b est grand

cylindrique symétrique par rapport à l'axe de la molécule. Les orbitales liantes sont caractérisées par une forte densité de charge dans l'espace interatomique, tandis que dans le cas des orbitales autiliantes la densité y est très faible.

Les différentes orbitales liantes sont désignées par les symboles:

$\sigma 1s$ (liaison par deux orbitales $1s$);

$\sigma 2s$ (liaison par deux orbitales $2s$), etc. (voir fig. 22).

Les orbitales antiliantes sont indiquées par un astérisque: $\sigma^* 2s$ représentera donc une combinaison de deux orbitales $2s$; $\sigma^*\ 2p$ une combinaison de deux orbitales $2p$, etc.

Pour une combinaison des orbitales atomiques p_x et p_y la répartition de la densité électronique est tout autre que dans les cas précédents. L'orbitale moléculaire calculée par la méthode *LCAO* n'est plus symétrique par rapport à l'axe de la molécule. L'orbitale liante résultante a une forme géométrique rappelant la forme d'une banane; dans la figure 23 on donne une représentation schématique d'une orbitale π liante et d'une orbitale π antiliante; les orbitales antiliantes de type π sont également marquées d'un astérisque (fig. 24).

L'application de la méthode *LCAO* aux calculs concernant des molécules polyatomiques est notablement plus ardue que le calcul d'un ion H_2^+, mais les principes de base sont les mêmes que ceux que nous avons exposés ci-dessus.

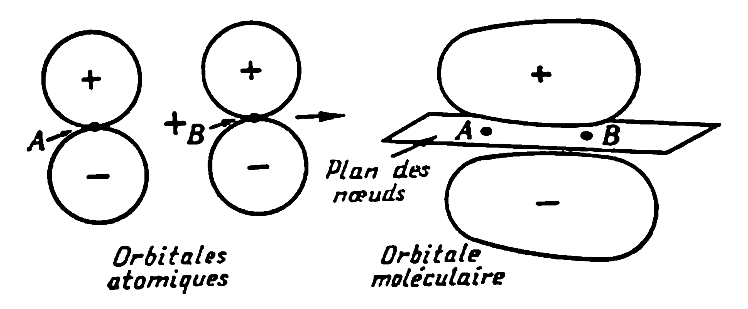


Fig. 23. Schéma de la formation d'une liaison π

L'énergie des orbitales des molécules diatomiques *) croît dans l'ordre suivant:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p$$
$$\sigma 2p < \pi_x 2p\,(=\pi_y 2p) < \pi_x^* 2p < \sigma^* 2p$$

Dans le cas où l'orbitale liante et l'orbitale antiliante renferment le même nombre d'électrons, leurs contributions respectives à la

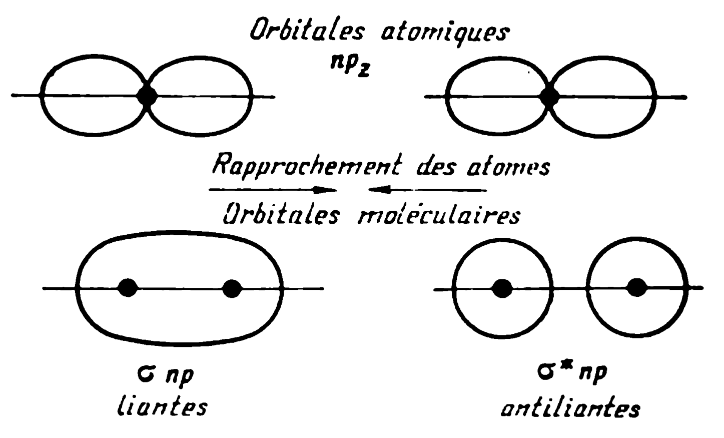


Fig. 24. Schéma de la formation d'orbitales moléculaires liantes et antiliantes du type σ à partir d'orbitales p

liaison interatomique se compensent mutuellement, ce qui signifie que les couches électroniques internes conservent dans une large mesure leur caractère « atomique » dans la molécule. Lorsqu'on écrit la formule électronique d'une molécule, on doit indiquer toutes les orbitales liantes et antiliantes. Du fait de la compensation mutuelle de ces types d'orbitales, il ne subsiste que les orbitales

*) Dans le cas de l'oxygène et de l'azote on change les signes des inégalités pour les deux dernières orbitales.

qui assurent effectivement la liaison chimique et déterminent la stabilité de la molécule ou du radical.

Quelques exemples de configurations électroniques des molécules nous aideront à préciser les notations. Lorsque deux atomes de lithium, possédant la structure électronique $1s^2 2s$, se combinent, on obtient une molécule décrite par la formule $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$. La signification de cette notation est la suivante: les électrons $1s^2$ forment dans la molécule deux orbitales qu'elles peuvent occuper: une orbitale $\sigma 1s$ liante et une orbitale $\sigma^* 1s$ antiliante. Les deux orbitales $\sigma 1s$ et $\sigma^* 1s$ contribuent à l'énergie de liaison par des apports égaux en valeur absolue mais de signe contraire, de sorte que la liaison effective assurant la cohésion de la molécule est due aux électrons $\sigma 2s$ qui établissent une liaison σ. La molécule d'azote comporte déjà une liaison triple. Cette dernière consiste en une liaison σ due aux électrons p $(\sigma 2p)$ et deux liaisons π formées par les orbitales p_x et p_y. La structure électronique de l'atome d'azote s'écrit $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ et celle de la molécule est:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\sigma 2p_y)^2$$

Dans la molécule d'oxygène une liaison σ s'établit par interaction d'orbitales $2p$ $(\sigma 2p)$. Les autres électrons se répartissent de telle façon que deux électrons occupent deux orbitales π antiliantes et les quatre autres deux orbitales π liantes. La formule électronique de l'atome d'oxygène est $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$, et celle de la molécule est:

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x) (\pi^* 2p_y)$$

Il importe de remarquer que chacune des orbitales antiliantes ne renferme qu'un seul électron, tandis que les orbitales π liantes en possèdent chacune deux. De ce fait l'énergie de liaison π est assurée par les deux électrons π; la contribution des électrons σ est également due à deux électrons. Donc la molécule d'oxygène forme une liaison double: une liaison σ et une liaison π. Il est évident que dans la molécule O_2 subsistent deux électrons π célibataires, et ceci explique pourquoi l'oxygène est paramétrique et pourquoi la molécule O_2 se comporte comme un biradical (fig. 25).

Pour pouvoir se rendre mieux compte de la nature des liaisons dans une molécule, il est tout indiqué de représenter la répartition de la densité électronique sous forme de courbes passant par des points correspondant aux mêmes valeurs de la fonction, c.-à-d. par les points de même densité électronique. Il apparaît alors que pour les orbitales moléculaires liantes une densité accrue se manifeste dans l'espace internucléaire, tandis que dans le cas des orbitales antiliantes la densité y est faible. L'orbitale moléculaire $\psi_A - \psi_B$ est antisymétrique par rapport au centre de la molécule; l'orbitale $\psi_A + \psi_B$ est par contre symétrique; cette caractéristique des OM est souvent notée au moyen des indices: g pour les orbitales symétriques et u pour les orbitales antisymétriques.

Les mathématiciens disent qu'une fonction est paire si elle conserve son signe quand on change les variables x, y et z en $-x$, $-y$ et $-z$, et qu'une fonction est impaire si elle change de signe. Lorsque la molécule possède un centre de symétrie, les coordonnées de chacun des atomes peuvent être changées en coordonnées de signe contraire, sans que la molécule varie pour autant (sa nouvelle position sera indiscernable de sa position primitive). L'orbitale

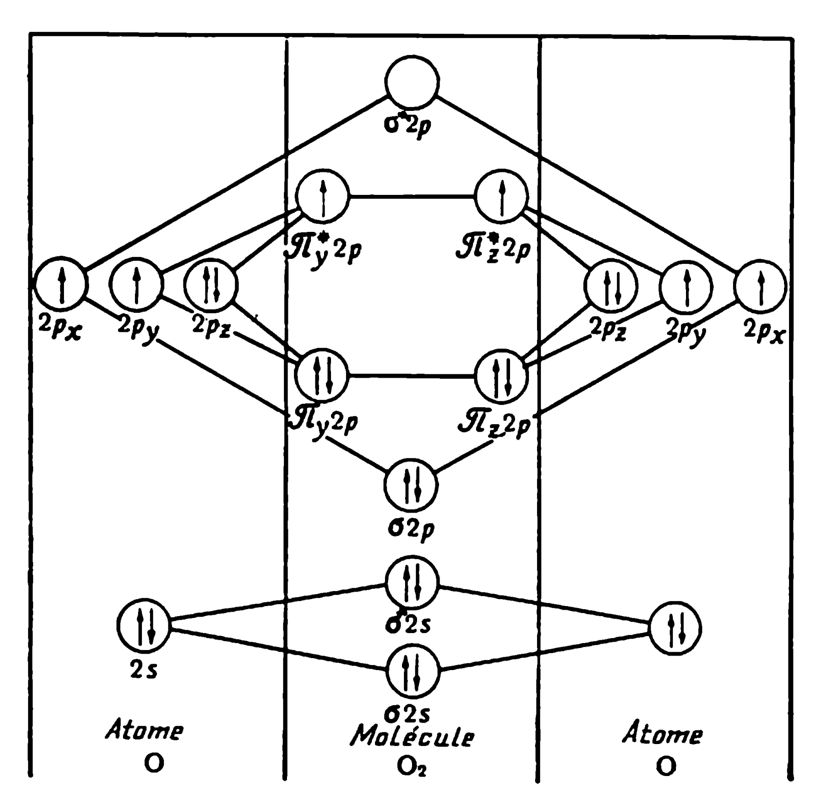


Fig. 25. Schéma illustrant la formation des orbitales moléculaires d'une molécule d'oxygène à partir d'orbitales atomiques d'atomes d'oxygène

$\psi_A + \psi_B$ est paire et l'orbitale $\psi_A - \psi_B$ est impaire par rapport au centre de symétrie (ou centre d'inversion) de la molécule. Il en résulte que lorsqu'on intervertit le signe des variables (on change x, y et z en $-x$, $-y$ et $-z$), la fonction $\psi_A - \psi_B$ change de signe et la fonction $\psi_A + \psi_B'$ conserve son signe.

Le gain d'énergie qui résulte de l'existence de la fonction $\psi_A + \psi_B$ s'interprète tout simplement au point de vue qualitatif. Dans ce cas l'électron cherche à se localiser dans l'espace internucléaire et son énergie potentielle en est tellement accrue que les forces répulsives internucléaires ne sont plus en mesure de détruire la molécule $\overset{+}{H} \dots e \dots \overset{+}{H}$. Un faible accroissement de l'énergie cinétique n'influe pas pratiquement sur la stabilité de la molécule. Dans le cas d'une orbitale moléculaire $\psi_A - \psi_B$, l'électron se trouve en

dehors de l'espace internucléaire et de ce fait il n'y a aucun gain d'énergie potentielle.

L'existence de deux valeurs d'énergie pour la molécule d'hydrogène ionisée revêt une grande importance en ce qu'elle indique que le système protons-électron peut exister dans deux états différents ; l'un de ces états est caractérisé par ce qu'il possède un niveau énergétique plus élevé que celui correspondant aux atomes isolés, et l'autre, par un niveau énergétique situé en-dessous de celui des atomes isolés.

La fonction atomique de l'atome d'hydrogène est connue. Pour l'état fondamental cette fonction s'écrit :

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

Supposons que $E_a = E_b$; puisque $H_{11} = E_a$, il vient :

$$E \pm = \frac{E_a \pm H_{12}}{1 \pm S}$$

Le symbole $E^{\pm}$ représente l'énergie de la molécule ionisée, E_a est l'énergie d'un atome isolé ; H_{12} est l'*intégrale de résonance*. Pour obtenir une valeur de l'énergie en première approximation, on peut négliger l'intégrale de recouvrement (S). On voit alors que l'énergie peut assumer deux valeurs différentes déterminées par le signe de l'intégrale de résonance, ce qui signifie que, lors du rapprochement des atomes, le niveau énergétique se scinde en deux niveaux. Connaissant la forme de la fonction ψ, il devient facile d'obtenir les intégrales de recouvrement et de résonance, ensuite on se propose de calculer l'énergie potentielle de la molécule en fonction de la distance internucléaire.

Ajoutons maintenant un second électron à notre molécule ionisée H_2^+ ; nous obtiendrons alors la molécule H_2. Or, puisque chaque orbitale peut posséder deux électrons, on suppose que le second électron vienne se loger sur la même orbitale. Mais, en effet, les facteurs énergétiques se trouvent quelque peu modifiés. On doit alors tenir compte des effets de répulsion entre les deux électrons et de la variation de la distance internucléaire. La répulsion coulombienne entre les noyaux se trouvera notablement accrue et les noyaux seront partiellement blindés par les électrons. Cependant, l'énergie de liaison dans la molécule d'hydrogène est supérieure à celle de la molécule ionisée (de l'ordre de 4,7 eV) et la molécule H_2 est une molécule stable.

3. La méthode des doublets électroniques

Il existe une autre méthode de calcul de la fonction d'onde électronique d'une molécule qui permet d'obtenir une solution approchée de l'équation de Schrödinger pour la molécule. Cette méthode élaborée en 1927 par Heitler et London se caractérise par le fait que la fonction d'onde d'un système, formé par association de deux systèmes élémen-

taires qui sont indépendants et n'interagissent pas, est égale au produit des fonctions d'onde caractérisant ces systèmes élémentaires. Désignant par ψ_1 la fonction d'onde du premier système et par ψ_2 celle du second, la fonction d'onde du système résultant sera $\psi = \psi_1\psi_2$ et son énergie $E = E_1 + E_2$.

Considérons un système comportant un noyau A associé à un électron et un noyau B associé aussi à un électron. Tant que A et B sont à une grande distance l'un de l'autre, la probabilité de trouver simultanément le premier électron localisé près du noyau A et le second électron proche du noyau B est égale au produit des probabilités de ces localisations (fig. 26). Lorsque nous disons « trouver un électron au voisinage du noyau A », nous avons en vue non pas un point géométrique, mais un petit élément de volume, situé au voisinage du noyau, à l'intérieur duquel nous cherchons notre électron. Cet élément de volume est défini par les coordonnées $x + dx$, $y + dy$, $z + dz$, et a pour valeur $(dx\ dy\ dz)$. En affectant les deux éléments de volume à l'intérieur desquels nous cherchons nos électrons d'indices 1 et 2, nous obtenons $(dx_1\ dy_1\ dz_1)$ et $(dx_2\ dy_2\ dz_2)$, la probabilité de ce qu'ils s'y trouvent simultanément sera:

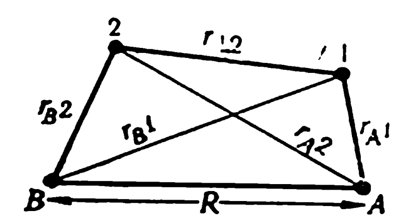


Fig. 26. Schéma d'une molécule AB comportant deux électrons

$$\psi\, dV = \psi_A^2(1)\,\psi_B^2(2)$$
$$dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2$$
$$\psi = \psi_A(1)\,\psi_B(2)$$

Si nous considérons la molécule la plus simple, la molécule d'hydrogène H_2, nous remarquerons que nos électrons peuvent circuler aussi bien près du premier noyau que près du second. Donc, l'équation de Schrödinger peut avoir pour solution non seulement le produit $\psi_A(1)\,\psi_B(2)$ (le premier électron se trouve au voisinage du noyau A et le second électron au voisinage du noyau B), mais également la fonction $\psi_B(1)\,\psi_A(2)$ (le second électron est proche du noyau A et le premier est situé près du noyau B).

Ce résultat s'explique par l'indiscernabilité des électrons. Donc, toute combinaison linéaire de ces fonctions pourra être solution de l'équation de Schrödinger:

$$\psi = C_1\psi_A(1)\,\psi_B(2) + C_2\psi_B(1)\,\psi_A(2)$$

Les raisonnements ultérieurs sont en tous points analogues à ceux exposés ci-dessus (méthode LCAO), compte tenu de ce que dans le cas présent $H_{11} = H_{22}$ et $S_{11} = S_{22}$.

On obtient alors deux fonctions d'onde pour notre molécule:

$$\psi_1 = \psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_B(1)\,\psi_A(2)$$
$$\psi_2 = \psi_A(1)\,\psi_B(2) - \psi_B(1)\,\psi_A(2)$$

ainsi que deux valeurs de l'énergie:

$$E_1=\frac{H_{11}+H_{12}}{S_{11}+S_{12}}, \qquad E_2=\frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}}$$

Or, puisque $S_{11} = 1$, il vient:

$$E_1=\frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}}, \qquad E_2=\frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}}$$

Sans nous arrêter aux détails de réarrangement de ces équations, on obtient finalement:

$$E_1=2E_0+\frac{C+A}{1+S_{12}}$$

$$E_2=2E_0+\frac{C-A}{1+S_{12}}$$

où E_0 est l'énergie d'un atome isolé, C l'intégrale coulombienne et A l'intégrale

$$A=\int\left[-\frac{1}{r_{A_2}}-\frac{1}{r_{B_1}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}\right]\psi_A(1)\,\psi_B(2)\,\psi_B(1)\,\psi_A(2)\,dV_1dV_2$$

où r_{A_2} et r_{B_1} sont les distances auxquelles sont situés le premier et le second électron par rapport aux atomes A et B.

L'intégrale A apparaît dans nos calculs du fait même que, procédant au choix d'une solution approchée, nous avons tenu compte de la possibilité de permuter les électrons. De même que dans la méthode LCAO nous obtenons deux valeurs de l'énergie: l'une E_1, qui est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés ($2E_0$), correspond à l'énergie que possède une molécule stable, l'autre E_2, qui dépasse $2E_0$, est conditionnée par les forces de répulsion interatomiques. La fonction ψ correspond à la valeur la plus faible de l'énergie (H_{11} et H_{12} négatifs).

A l'aide des équations ci-dessus nous pouvons déterminer comment change l'énergie du système lorsqu'on fait varier la distance interatomique. La courbe obtenue présente un minimum qui correspond à l'énergie de formation d'une molécule stable; la valeur calculée est en bon accord avec la valeur expérimentale. Lorsqu'il s'agit de rechercher la probabilité de rencontrer les électrons dans une région déterminée de la molécule d'hydrogène, il convient de calculer le carré des fonctions ψ_1 et ψ_2 caractérisant les deux états de la molécule:

$$\psi_1^2=C_1^2\,[\psi_A^2(1)\,\psi_B^2(2)+\psi_B^2(1)\,\psi_A^2(2)+2\psi_A(1)\,\psi_B(1)\,\psi_A(2)\,\psi_B(2)]$$

$$\psi_2^2=C_2^2\,[\psi_A^2(1)\,\psi_B^2(2)+\psi_B^2(1)\,\psi_A^2(2)-2\psi_A(1)\,\psi_B(1)\,\psi_A(2)\,\psi_B(2)]$$

Les deux premiers termes de la première équation donnent la répartition de la densité électronique au voisinage des noyaux A et B lorsque ceux-ci sont éloignés l'un de l'autre; le troisième terme est un terme « correctif » qui tient compte du rapprochement mutuel des atomes responsable de l'apparition de ce que l'on appelle « struc-

ture intermédiaire ». La formation de cette structure augmente la probabilité à rechercher dans le premier des cas envisagés, et la diminue dans le second. Dans le premier cas le rapprochement mutuel des atomes fait surgir des forces attractives et l'énergie du système s'en trouve diminuée, et dans le second cas, où se manifestent des forces répulsives, l'énergie du système augmente.

Malgré le caractère approché du calcul et une interprétation toute qualitative de la répartition de la densité électronique, la méthode des doublets électroniques joue un rôle de premier plan dans la chimie quantique et des notions telles que le « caractère ionique d'une liaison chimique » sont aujourd'hui devenues courantes. La majorité des chimistes modernes comprennent fort bien quel doit être le caractère chimique d'un corps composé dont le caractère ionique atteint, par exemple, 95 % et quel devrait être ce caractère si le caractère ionique n'atteignait que 30 %, etc. Les recherches de L. Pauling, de I. Syrkine et M. Diatkina ont largement contribué à une mise en œuvre de cette méthode.

Nous voyons donc que dès que l'on a choisi la forme de la fonction permettant de représenter d'une façon approchée la fonction d'onde réelle, on peut procéder au calcul de l'énergie d'une molécule d'hydrogène H_2; on admet d'abord que les deux électrons sont associés à l'un des noyaux, puis qu'ils circulent autour de l'autre, ensuite on fait intervenir l'interaction des électrons.

Lors du rapprochement mutuel des atomes A et B, dont les électrons peuvent s'apparier, une nouvelle structure apparaît qui doit être décrite par une nouvelle fonction d'onde totale. Dans le cas général, il est très difficile de déterminer cette fonction et c'est pourquoi on a cherché à la remplacer par une somme de fonctions dont la forme est telle qu'elles se laissent plus ou moins aisément interpréter. Les atomes A et B peuvent former une liaison purement ionique A^-B^+ ou une liaison covalente A — B, et à chaque type de structure correspondra une certaine valeur de l'énergie. Ces structures moléculaires sont imaginaires et de ce fait les valeurs calculées des énergies sont purement fictives. La valeur réelle de l'énergie d'une molécule est inférieure aux valeurs calculées pour ces structures imaginaires. La différence entre la valeur la plus faible de l'énergie d'une structure imaginaire et l'énergie réelle de la molécule s'appelle l'*énergie de résonance*; il est évident que la valeur de l'énergie de résonance dépendra du choix arbitraire de telle ou telle autre structure imaginaire.

Dans les molécules complexes où le nombre de liaisons interatomiques est grand, le procédé de calcul approché, que nous venons de décrire, conduit à considérer un grand nombre de structures imaginaires. A ce point de vue la molécule réelle se présente comme une superposition des différents états, et des estimations quantitatives permettent d'évaluer la participation de chacune de ces structures. Les fondateurs de cette conception J. Slater et L. Pauling se rendaient parfaitement compte qu'il s'agit bien de structures

imaginaires, de fictions qui ne représentent que le résultat d'une méthode d'approximation (toutes les autres méthodes ne permettent même pas d'obtenir un semblant de structure moléculaire). Certains chimistes cependant, fascinés par les conceptions qualitatives de la théorie de la résonance, se persuadèrent que les adeptes de cette théorie auraient pour objectif de remplacer les formules structurales de la chimie organique par des paquets de structures imaginaires. Ce point de vue provoqua de vifs débats, mais une fois que l'émotion soulevée se calma, une analyse méticuleuse des notions en cause écarta toutes les méprises, de sorte qu'aujourd'hui aussi bien les conceptions de Pauling que celles des chimistes organiciens conservent toute leur valeur.

4. Les intégrales figurant dans les équations séculaires

Considérons l'intégrale:

$$S_{12} = \int \psi_A \psi_B \, dV$$

On l'appelle *intégrale de recouvrement* ou encore *de non-orthogonalité*. puisque seules les fonctions non orthogonales peuvent donner lieu à un effet de recouvrement.

Rappelons que ψ_A représente la fonction d'onde servant à décrire l'état de l'électron au sein de l'atome A, et ψ_B la fonction correspondante de l'atome B. Toute l'importance de l'intégrale de recouvrement réside en ce qu'elle permet d'évaluer d'une façon approchée l'énergie d'une liaison chimique, à la condition toutefois que ce soit l'énergie « d'échange » qui y apporte la contribution essentielle (Pauling, Sherman, 1937). Dans le cas des liaisons ioniques, le recouvrement des fonctions d'onde est négligeable. Comparant la valeur de l'intégrale de recouvrement d'une molécule réelle à sa valeur calculée dans l'hypothèse que toutes les liaisons dans cette molécule soient homopolaires et que la distance interatomique soit la somme de leurs rayons covalents, on arrive à estimer le caractère ionique de la liaison chimique (calcul des liaisons dans les hydrures et les halogénures effectué par S. Batzanov et V. Dourakov, 1960).

Même dans le cas de la molécule la plus simple, l'ion H_2^+, on peut constater que la valeur de l'intégrale d'échange H_{12} dépend dans une large mesure de l'intégrale de recouvrement. Pour cette molécule (ion) nous avons $H_{12} = H_{21}$:

$$H_{21} = H_{12} = \int \psi_A H \psi_B \, dV = \int \psi_A \left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_B \, dV$$

or, puisque

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_A} \right) \psi = E\psi$$

où E est l'énergie de l'atome A, nous trouvons pour $r_B = \infty$:

$$H_{12}=H_{21}=\int \psi_A \left(E-\frac{1}{r_B}+\frac{1}{R}\right) \psi_B \, dV$$

(dans ce cas les énergies des deux atomes sont égales). Il vient alors:

$$H_{12}= \int \psi_A \left(E-\frac{1}{r_B}+\frac{1}{R}\right) \psi_B \, dV=ES_{AB}-\int \frac{\psi_A\psi_B}{r_B} \, dV+\frac{1}{R} S_{AB}$$

on peut voir que deux termes sur les trois figurant dans cette équation sont proportionnels à S_{AB}.

On proposa même une formule basée sur une conception semi-empirique selon laquelle l'intégrale d'échange pouvait être rigoureusement proportionnelle à l'intégrale de recouvrement. Pour pouvoir calculer une intégrale de recouvrement, il est indispensable de connaître les fonctions atomiques correspondantes. La précision des évaluations de l'énergie de liaison dépend donc du choix plus ou moins heureux des fonctions atomiques. Dans la plupart des cas on utilise les fonctions qui furent sélectionnées par Slater. Ces fonctions ne fournissent pas toujours des résultats suffisamment exacts, bien que les calculs qu'effectua Mulliken en y faisant appel présentent une valeur indiscutable. Ces calculs permirent de montrer, par exemple, que les intégrales de recouvrement correspondant aux orbitales hybrides (*sp*) étaient toujours supérieures à celles correspondant à des orbitales pures. Toute intégrale de recouvrement peut varier de zéro à l'unité. C'est ainsi que la valeur de l'intégrale de recouvrement de la molécule H_2 est de 0,75, celle du bore avec les liaisons *ss* vaut 0,5, tandis qu'elle n'est que de 0,3 pour les liaisons $p\sigma p\sigma$ et $p\pi p\pi$; l'intégrale de recouvrement pour la double liaison de deux atomes de carbone qui est du type *ss* vaut 0,44, tandis que pour les liaisons $p\sigma - p\sigma$ elle est de 0,32 et pour les liaisons $p\pi - p\pi$ elle vaut 0,27. De tels calculs permettent de se rendre compte de la part prise par les différents électrons dans l'établissement des liaisons chimiques que les chimistes sont accoutumés d'attribuer aux seuls électrons dits de valence et qui seuls sont pris en considération lorsqu'ils cherchent à se rendre compte de la formation de corps composés.

V. Volkov (1962) cite un exemple qui illustre la participation des électrons des différentes orbitales à l'établissement de liaisons chimiques entre les atomes de phosphore et d'oxygène. Les intégrales de recouvrement correspondant aux orbitales périphériques des deux atomes ont des valeurs comprises entre 0,24 et 0,14, la valeur de l'intégrale correspondant au recouvrement de l'orbitale périphérique de l'un des atomes par une orbitale interne de l'autre est comprise entre 0,017 et 0,004. Autrement dit, cette dernière intégrale de recouvrement représente près de 10 % de l'intégrale de recouvrement des orbitales périphériques et ne peut donc être négligée. Le recouvrement des orbitales des électrons internes de deux atomes est extrêmement faible et on peut donc se dispenser d'en tenir compte.

Voyons maintenant la signification des intégrales H_{12} et H_{11}. Reprenons l'expression de l'intégrale H_{12}:

$$H_{12} = ES_{AB} - \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_B} dV + \frac{S_{AB}}{R} = ES_{AB} + I + \frac{S_{AB}}{R}$$

nous voyons qu'en plus des termes qui sont proportionnels à l'intégrale de recouvrement, on y trouve le terme:

$$-\int \frac{\psi_A \psi_B}{r_B} dV = I$$

qui correspond à l'interaction avec l'un des noyaux de la partie du nuage électronique qui se définit par le produit $\psi_A \psi_B$. Ce terme porte le nom d'intégrale de résonance.

L'intégrale H_{11} s'exprime par $\int \psi_A H \psi_A dV$ et l'intégrale $H_{22} = \int \psi_B H \psi_B dV$. Substituons à H la valeur de l'opération, qui fut déterminée pour l'ion H^+, et tenant compte de ce que

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_A}\right) \psi_A = E\psi_A$$

nous trouvons une équation fort simple:

$$H_{11} = E + C + \frac{1}{R}, \quad \text{où} \quad C = -\int \frac{\psi_A^2}{r_B} dV$$

Le numérateur de l'expression figurant sous le signe d'intégration représente la part de la charge électronique présente dans l'élément de volume dV, puisque le produit du carré de la fonction d'onde par le volume élémentaire dV détermine la probabilité d'y trouver un électron.

Le quotient d'une charge par la distance est égal à l'énergie; cette énergie est l'énergie d'interaction de la charge localisée dans l'élément de volume dV avec le second noyau. L'intégrale coulombienne C représente donc l'énergie totale d'interaction du nuage électronique avec le second noyau et tient compte de l'intrusion du proton dans le nuage électronique. L'intégrale H_{11} est égale à la somme de l'énergie d'interaction électrostatique (C), de l'énergie propre de l'atome (E) et de l'énergie d'interaction du noyau $\left(\text{terme } \frac{1}{R}\right)$. H_{22} a évidemment la même signification.

Connaissant la forme et le sens physique des intégrales figurant dans l'équation de l'énergie du système, nous pouvons maintenant distinguer les états correspondant aux énergies E_1 et E_2. Dans le cas considéré, l'équation séculaire avait deux solutions, c.-à-d deux valeurs de l'énergie du système:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{AB}} \quad \text{et} \quad E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{AB}}$$

En portant dans ces deux expressions les valeurs des différentes intégrales y figurant, nous trouverons:

$$E_1 = E + \frac{1}{R} + \frac{C+I}{1+S_{AB}} \quad \text{et} \quad E_2 = E + \frac{1}{R} + \frac{C-I}{1-S_{AB}}$$

Nous pouvons constater que les deux premiers termes figurant dans ces expressions sont les mêmes et que toute la différence tient au troisième terme.

Les intégrales coulombienne et de résonance sont négatives. E est également inférieure à zéro. Donc l'énergie de la molécule est inférieure à la somme des énergies des atomes distincts d'une quantité égale à

$$\frac{C+I}{1+S_{AB}}$$

L'énergie de liaison chimique est de signe contraire et égale en valeur absolue à cette quantité. Si deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, la valeur minimale de l'énergie de liaison est atteinte lorsque la distance internucléaire correspond à l'équilibre, c.-à-d. à la formation d'une particule stable.

5. L'hybridation des orbitales

La notion d'hybridation émergea des contradictions qui se manifestèrent lorsqu'on tenta de faire usage des orbitales atomiques de l'atome de carbone pour expliquer les propriétés des composés les plus simples du carbone, tel le méthane.

L'atome de carbone possède la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Les quatre électrons périphériques sont donc tous différents et appartiennent à des orbitales différentes; les deux électrons p sont célibataires.

On sait d'autre part que dans la molécule de méthane le carbone est tétravalent et que ses quatre valences sont équivalentes, leur équivalence ressort de l'étude des propriétés chimiques, spectroscopiques et thermodynamiques.

Supposons que la paire d'électrons $2s^2$ soit séparée et que l'un des électrons occupe l'orbitale $2p$ (ce qui exige près de 96 kcal/mole). On obtient ainsi un atome possédant trois électrons $2p$ et un électron $2s$, et sa formule électronique s'écrira $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$; là encore les quatre orbitales sont toutes différentes.

Pauling a levé la difficulté en admettant que l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ de l'atome de carbone sont susceptibles de donner lieu, lors de la formation d'une molécule de méthane, à des orbitales hybrides. Et ce serait ces orbitales qui entreraient en interaction avec les orbitales de l'atome d'hydrogène. Au total il se formerait dans un atome de carbone quatre orbitales hybrides sp^3 et de ce fait les quatre valences du méthane seraient effectivement équivalentes. Les orbitales hybrides sont nettement orientées et celles de

l'atome de carbone sont dirigées vers les quatre sommets d'un tétraèdre au centre duquel se trouve l'atome de carbone.

On donne fig. 27 un schéma du renforcement du caractère directionnel du nuage électronique. Pour expliquer ce caractère directionnel, on doit admettre que les parties des orbitales atomiques de signe contraire s'affaiblissent mutuellement et celles de même signe se renforcent.

Le développement de la notion d'hybridation est un exemple frappant du mode d'interaction de la physique et de la chimie. L'élaboration d'une théorie physique de la liaison chimique aurait pu se poursuivre et aboutir à des conclusions erronées concernant la non-équivalence des différentes valences du carbone si n'étaient les données irréfutables des chimistes. Les données expérimentales des chimistes permirent de diriger les recherches théoriques sur une nouvelle voie et d'aboutir à d'intéressants résultats d'une portée générale.

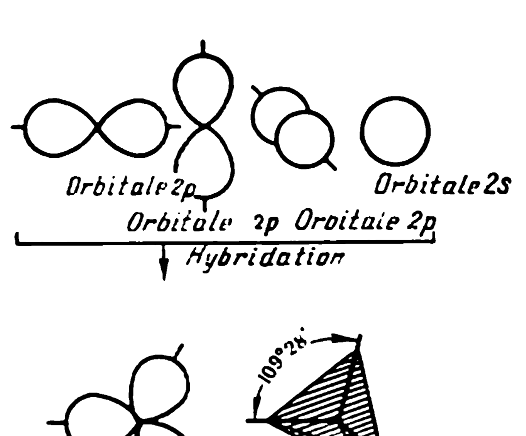


Fig. 27. Hybridation d'orbitales *s* et *p* d'un atome de carbone (d'après Hammond)

Les orbitales que nous venons de citer étaient du type tétraédrique et réalisées à partir de trois orbitales *p* et d'une orbitale *s*. On connaît d'autres fonctions hybrides. Lors d'une hybridation *sp*, il se produit un chevauchement d'orbitales atomiques *s* et *p* tel que les orbitales p_y et p_z restent inchangées et l'hybridation ne concerne que les orbitales p_x et *s*.

Puisqu'une fonction hybride peut se présenter sous la forme $s + p$ ou sous la forme $s - p$, on obtient deux orbitales diamétralement opposées l'une à l'autre.

Lorsque l'hybridation concerne une orbitale *s* et deux orbitales p_x et p_y (p_z restant inchangée), on obtient trois orbitales atomiques trigonales de type sp^2. Schématiquement ces orbitales forment une figure en forme de trèfle (fig. 28).

Ce type d'orbitales hybrides se révéla fort intéressant pour décrire des liaisons doubles.

D'après les données dont on dispose, la molécule plane d'éthylène C_2H_4 est réalisée de la manière suivante: chacun des atomes de carbone possède une orbitale *p* (p_z) non hybridée, tandis que les deux autres forment avec l'orbitale *s* trois hybrides sp^2.

Lors de la formation d'une molécule d'éthylène, un électron sp^2 de chacun des atomes de carbone est destiné à produire une liaison σ entre les atomes C — C. Deux autres électrons sp^2 fixent les atomes

d'hydrogène (liaison σ réalisée par recouvrement de l'orbitale atomique *s* de l'hydrogène par l'orbitale sp^2 du carbone). Les orbitales p_z qui sont restées « pures » (une par atome de carbone) forment une liaison π. De ce fait la double liaison de l'éthylène est une liaison σ et une liaison π.

Le même raisonnement nous permettrait d'envisager la constitution d'une molécule d'acétylène C_2H_2, en admettant que l'état de valence des atomes de carbone correspond à une hybridation diagonale *sp*. Cela veut dire que l'électron 2*p* et l'électron 2*s* doivent

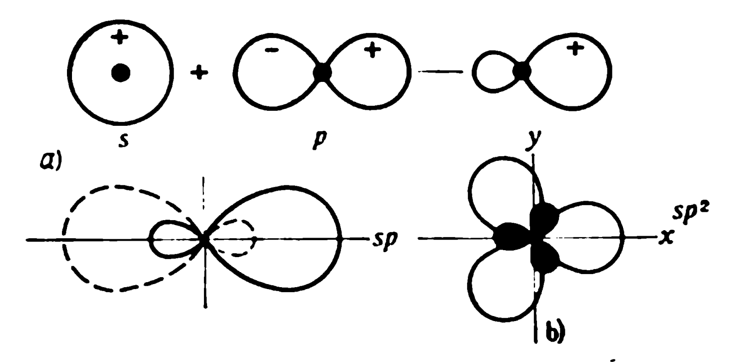


Fig. 28. Différents types d'orbitales hybrides:

a) l'interaction des régions positives des nuages, situées à droite du noyau, conduit à un élargissement de la région positive de l'orbitale hybride; forme d'orbitale hybride *sp*; *b*) orbitales du type sp^2 (Coulson)

être décrits par une fonction d'onde hybride *sp*; en outre, les atomes de carbone doivent posséder chacun deux orbitales atomiques pures 2*p*, chacune comportant un électron. Les orbitales *sp* sont utilisées pour fixer les atomes d'hydrogène (liaison σ) et pour former une liaison σ entre les atomes de carbone, tandis que les orbitales 2*p* réalisent une double liaison π. Il existe donc dans une molécule d'acétylène une liaison triple entre les deux atomes de carbone: une liaison σ et deux liaisons π (fig. 29).

Dans les molécules organiques les liaisons π qui sont proches les unes des autres se recouvrent mutuellement dans une mesure suffisamment large pour que la probabilité de rencontrer un électron en tout point d'une région assez étendue soit à peu près la même. On dit que l'électron se « délocalise » sur les différentes parties de la molécule. Ce phénomène correspond à ce que l'on appelle la formation de *liaisons conjuguées* et pourrait être illustré par l'exemple de la molécule de butadiène:

$$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$$

Les orbitales *p* des atomes (2), (1) et (3) se recouvrent mutuellement, de même que les orbitales *p* des atomes (3, 2 et 4). A la différence des liaisons σ dont les électrons peuvent être considérés comme localisés sur une liaison donnée, les électrons π sont, eux, complètement délocalisés, en ce sens que les quatre orbitales *p* forment

un seul « nuage » d'électrons π. Cette particularité de la structure électronique des corps composés comportant des liaisons conjuguées leur confère des propriétés chimiques caractéristiques et notamment rend aisée la transmission des actions exercées sur une partie de la molécule à ses autres parties.

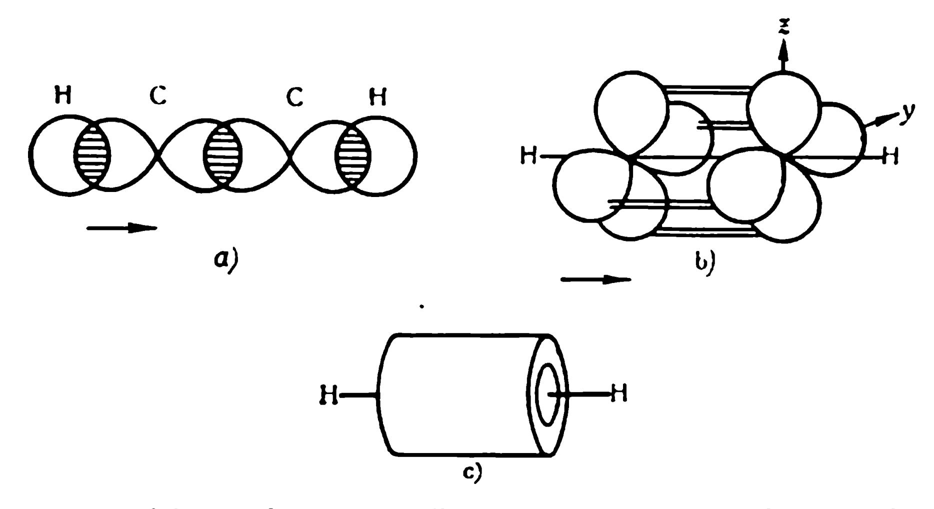


Fig. 29. Schéma de la structure électronique d'une molécule d'acétylène:
a) formation de liaisons σ entre atomes d'hydrogène et de carbone; b) formation de liaisons π; c) « vue » générale d'un nuage électronique du type π (d'après Cartmall et Fauls)

Ce comportement particulier des molécules de ce type joue un rôle important dans les processus se déroulant au sein des organismes vivants. B. Pullman et A. Pullman ont fait remarquer que la majorité des substances d'importance biologique était constituée de molécules à électrons conjugués.

6. La liaison hydrogène

Ce type de liaison se trouve réalisé dans un système comportant deux paires d'électrons et un proton A : H : B. L'énergie d'une liaison hydrogène est relativement faible (4-6 kcal/mole) et cependant cette liaison joue un rôle primordial, particulièrement en biochimie, où l'existence d'un grand nombre de liaisons hydrogène confère aux énormes molécules protéiques une configuration spécifique. Actuellement on dispose de données expérimentales et théoriques concernant les propriétés des composés à liaison hydrogène, notamment en matière de spectroscopie et de méthodes d'étude de ces liaisons (recherches de N. Sokolov, K. Michtchenko, A. Brodski, V. Tchoulanovski, B. Weinstein, etc.).

La notion de liaison hydrogène fut utilisée par Bernal et Fowler pour expliquer la nature des forces assurant la cohésion des molécules dans l'eau à l'état liquide. On postula que les atomes d'hydrogène (les protons) d'une molécule d'eau interagissent avec une paire

d'électrons non partagée de l'oxygène de telle façon qu'apparaît le système suivant :

```
                     H
                    /
          H ... :O:        H
         /          \     /
      :O:            H ... :O:
         \                    \
          H                    H
```

L'atome d'hydrogène joue dans la paire électronique le rôle d'accepteur. Cependant la contribution de la liaison O — H au moment dipolaire total de la molécule d'eau se révéla être de peu d'importance (0,15 D pour un moment dipolaire total de la molécule égal à 1,84 D) ; de sorte que le rôle essentiel est dévolu à la paire d'électrons non partagée. On admet donc que, lors de l'approche de l'atome donneur, le nuage électronique se trouve repoussé de l'atome d'hydrogène et de ce fait l'orbitale *s* de l'atome d'hydrogène devient partiellement disponible pour « accepter » les électrons de l'atome externe (N. Sokolov). Ainsi, l'aptitude à former une liaison hydrogène se trouve subordonnée à la polarisabilité de la liaison établie par l'atome d'hydrogène dans la molécule considérée sous l'action d'un atome externe. (Les calculs convenables furent effectués par Sokolov, et dans cet ouvrage nous nous inspirerons de son traitement du problème de la liaison hydrogène.)

Les liaisons hydrogène faibles de type A — H . . . B sont caractérisées par le fait que l'atome B n'influe que faiblement sur la fréquence d'oscillations de la partie A . . . H, ainsi que par la grande longueur de la liaison A ... B (supérieure à 2,7 Å). Faisant appel à la méthode, il importe de tenir compte de la superposition de trois types de structures limites : $[A \cdot H : B]$, $[A^- : H^+ : B]$ et $[A^- : H^- \cdot B^+]$, c.-à-d. deux configurations ioniques et une configuration covalente. Il est vraisemblable que le rôle de cette dernière configuration, dans laquelle l'atome B est électropositif et l'atome A électronégatif, est de peu d'importance. Lorsque la liaison interatomique est faible, l'approche de l'atome B ne fait déplacer que faiblement la position du minimum d'énergie potentielle de AH (c.-à-d. la distance A — H correspondant à une molécule stable). Sokolov ainsi que nombre d'autres chercheurs sont arrivés à la conclusion que la liaison établie est d'autant plus forte que le potentiel d'ionisation de l'atome B est faible. Dans de nombreux cas le déplacement est approximativement proportionnel au rapport des énergies de rupture des liaisons H . . . B et A — H. Dans les liaisons hydrogène fortes la distance A — H est comprise entre 2,4 et 2,6 Å, et la troisième configuration participe activement à la superposition des structures.

L'atome d'hydrogène possédant un seul électron ne diffracte que fort peu les rayons X. Néanmoins des procédés spéciaux de l'analyse aux rayons X permettent de fixer non seulement la position des atomes de carbone, d'oxygène, etc., mais aussi la localisation des atomes d'hydrogène (pour arriver à ce résultat, on détermine

d'abord la distribution de la densité électronique dans la molécule, puis on en « soustrait » tout ce qui se rapporte aux atomes, excepté les atomes d'hydrogène). La méthode électronographique est plus efficace encore. Ces procédés permettent de démontrer que l'on trouve des liaisons hydrogène dans les cristaux; il est à noter que l'étude aux rayons X fait apparaître d'une manière plus directe l'étendue des liaisons auxquelles participe l'hydrogène.

Des liaisons hydrogène ont été découvertes dans les cristaux d'acide borique (à liaison asymétrique du fait que l'atome d'hydrogène est disposé plus près d'un atome d'oxygène que de l'autre OH . . . O), les cristaux d'urée, de dicétopipérazine, etc. Dans la dicétopipérazine on trouve des chaînes de molécules unies par des liaisons hydrogène:

```
          HH           HH
          C            C
         / \          / \
     ...O   NH       O   NH
        |   |  ....  |   |  ....
        HN  O  .  .HN    O ...
         \ /          \ /
     ....C             C
         HH           HH
```

La méthoded'étude par diffraction des neutrons est encore plus apte à révéler les atomes d'hydrogène et permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène dans des cristaux salins, par exemple dans le sulfate de cuivre pentahydraté $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Dans ce corps les liaisons hydrogène se manifestent aussi bien entre les molécules d'eau qu'entre H_2O et SO_4^{2-}.

Certains auteurs attribuent la mobilité anormalement grande des ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau à l'existence de liaisons hydrogène:

```
H—O—H ...O—H→H—O+H3O+   (transport de H+)
     |     |   |
     H     H   H

Ō ... H—O→O—H+Ō   (transport de OH-)
|        |  |   |
H        H  H   H
```

Les particularités de ce mécanisme ne sont pas encore élucidées.

Dans la formation d'une liaison hydrogène le proton se situe entre deux atomes A — H . . . B d'une façon asymétrique. Imaginons que le proton se déplace de sa position initiale proche de A vers B; nous pourrions déterminer alors pour chacune de ses positions intermédiaires la valeur de l'énergie potentielle correspondante et tracer une courbe représentant celle-ci en fonction de la position du proton. On pourrait s'attendre à ce que cette courbe soit marquée par l'existence d'un « creux », c.-à-d. d'une position des protons pour laquelle l'énergie soit minimale et le système particulièrement stable. En fait, on trouve sur les courbes deux minimums, c.-à-d. deux puits de potentiel séparés par une barrière, cette barrière est cependant peu élevée et le proton peut aisément rouler d'un creux

dans l'autre. Selon Brodski, nous nous trouvons en présence d'un phénomène semblable à un équilibre entre tautomères.

On arriva à démontrer que l'existence de certains composés, dont la nature des forces de liaison demeure imprécise, est déterminée par les liaisons hydrogène. Il en est ainsi de la quinhydrone, qui est constituée de molécules de quinone et d'hydroquinone unies par des liaisons hydrogène:

```
O ··· H—O
‖       |
⌬   ··  ⌬
‖       |
O ··· H—O
```

L'apparition de liaisons hydrogène, qui concourent aux transferts du proton, présente une grande importance pour la catalyse acide-base, les réactions d'oxydo-réduction, les transformations tautomères, etc.

Les réactions qui procèdent par transfert de protons peuvent se réaliser suivant un mécanisme ionique (une des molécules perd un proton qui est alors gagné par une autre molécule). Cependant, lorsque la molécule comporte une paire d'électrons non partagée, il est énergétiquement préférable d'opter pour la formation d'un produit intermédiaire comportant des liaisons hydrogène (Brodski). C'est ainsi que la réaction d'échange de l'hydrogène et du deutérium devrait s'écrire:

$$A:H + BD = \begin{matrix} A & \cdots & H \\ \downarrow & & \uparrow \\ D & \cdots & B \end{matrix} = A:D + B:H$$

Les réactions de neutralisation débutent par la formation d'une liaison hydrogène:

$$\bar{R}-\overset{+}{H} + OH \rightarrow [R-H \ldots OH] \rightarrow \bar{R} + H_2O$$

Dans les systèmes comportant des électrons π conjugués, la liaison électronique correspond à une énergie beaucoup plus importante que dans les cas considérés (jusqu'à 20 kcal/mole selon Chigorine) et les molécules sont plus solides. Une liaison hydrogène peut s'établir non seulement entre différentes molécules, mais également dans la même molécule (liaison hydrogène intramoléculaire).

Les molécules protéiques, renfermant des groupes CO et NH et possédant une structure hélicoïdale, entretiennent ce genre de configuration grâce à l'existence d'un grand nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires.

Dans les systèmes à électrons π conjugués l'existence de liaisons hydrogène conduit à l'apparition de configurations cycliques fort particulières, dans lesquelles aux énergies d'interactions dipolaire

et de type donneur-accepteur s'ajoute encore l'énergie d'interaction des électrons π (D. Chigorine):

Dans ce système l'atome d'hydrogène du groupe XH offre une orbitale p libre aux électrons π du cycle quasi aromatique. C'est la raison pour laquelle les structures cycliques telles que

sont caractérisées par une grande stabilité.

Les associations moléculaires qui apparaissent dans les liquides sont souvent dues aux liaisons hydrogène. Le phénomène d'association des molécules a été étudié dans le cas de l'eau et des acides organiques. Les acides formique, acétique et monochloracétique forment des associations de deux types: chaînes et dimères cycliques. Dans l'acide formique liquide on trouve des associations en chaîne (G. Heisenfelder, T. Zimmerman), tandis que l'acide acétique à l'état liquide forme un dimère

A l'état solide tous ces acides forment des molécules en chaîne.

Selon A. Scrychevski, l'acide monochloracétique forme des chaînes de molécules aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide:

chaîne $(CClH_2COO_n)_n$

Dans le fluorure d'hydrogène liquide on trouve des chaînes H : F : H : F, tandis que dans les cristaux de KHF_2 on découvre des anions $[H : F : H]^-$.

7. Propriétés optiques et électriques des molécules. Moment dipolaire, polarisabilité des molécules

Dans le cas général les charges électriques au sein des molécules sont réparties d'une façon dissymétrique. L'asymétrie d'une molécule peut être induite ou renforcée sous l'action d'un champ électrique extérieur. Pour pouvoir caractériser le degré de déplacement des charges électriques, on utilise une grandeur appelée *moment dipolaire.* Lorsque deux charges électriques égales mais opposées sont distantes de l l'une de l'autre, le moment dipolaire est défini par le produit $\mu = el$.

Le moment dipolaire représente le travail qu'il faudrait accomplir pour faire tourner d'un angle de 90° un dipôle initialement aligné dans le sens du champ. Soient deux charges e localisées aux extrémités d'une tige non conductrice de longueur l et disposée dans un champ électrique uniforme le long de ses lignes de force. Supposons qu'en face de la charge positive du dipôle se trouve la charge négative (une plaque chargée négativement) qui crée le champ uniforme.

Faisons tourner notre tige de telle manière qu'elle se place perpendiculairement aux lignes de force du champ. Le travail fourni sera égal au produit de la force (intensité du champ) E par la valeur de la charge et par le chemin le long duquel s'exerce la force *). Or, puisque le transfert d'une charge perpendiculairement aux lignes de force n'exige aucun travail, le trajet le long duquel agit la force (qui s'oppose au transfert des charges) est égal à $^1/_2\, l$ et le travail total est donc $\frac{2E\cdot e\cdot l}{2} = Eel$; le travail est donc égal au produit de l'intensité du champ par le moment dipolaire (fig. 30).

Le moment dipolaire est un vecteur dont le sens est défini par les chimistes en allant de la charge positive vers la charge négative. Lorsque nous considérons N_1 molécules par cm³, $P = N_1\mu$ est appelé *polarisation.*

Le moment dipolaire est d'autant plus grand que plus fort est le champ appliqué : $\mu = \alpha E$, où α est un coefficient de proportionnalité appelé la *polarisabilité.* La polarisabilité est mesurée en

---

*) Un raisonnement analogue s'applique à la définition du moment magnétique qui est égal au produit d'une «charge magnétique» par la distance entre les pôles de l'aimant. L'unité de moment magnétique est définie comme le moment d'un aimant tel que pour assurer sa rotation d'un angle égal à 90° dans un champ homogène de 1 Œ on dépense un travail égal à 1 erg.

centimètres cubes, car son équation dimensionnelle s'écrit *):

$$|a|=\frac{[l]\,[e]}{[E]}=\frac{[e]\,[l]}{[e]/[l^2]}=[l^3]$$

Un raisonnement des plus simples permet de se rendre compte que, dans le cas d'un atome comportant un noyau et un électron, sa polarisabilité doit être égale au cube du rayon de l'orbite électronique. Le déplacement que subissent sous l'influence du champ l'électron et le noyau est illustré par le schéma fig.31. En présence d'un champ la distance séparant le noyau du plan de l'orbite électronique est égale à l, le rayon de l'orbite étant r et la vitesse angulaire de l'électron étant ω; il ressort du schéma fig. 31 que l'on doit avoir:

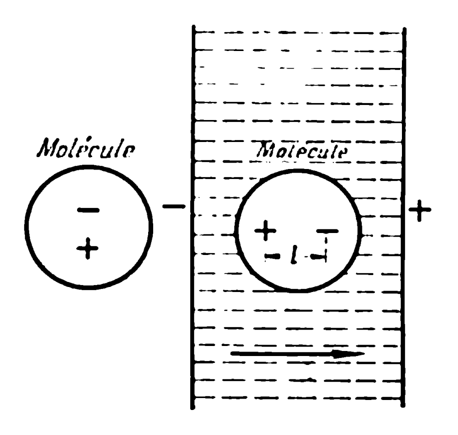


Fig. 30. Induction d'un moment dipolaire:
à gauche: en l'absence d'un champ: *à droite*: en présence d'un champ

$$\frac{eE}{mr\omega^2}=\frac{l}{r}, \qquad l=\frac{e}{m\omega^2}E$$

La force d'attraction qu'exerce le noyau sur l'électron est équilibrée par une force centrifuge, et donc:

$$\frac{e^2}{r^2}=mr\omega^2 \text{ ou encore } \frac{e^2}{m\omega^2}=r^3$$

m étant la masse de l'électron, e sa charge électrique (égale en valeur absolue à la charge nucléaire).

Il vient alors:

$$el=\frac{e^2}{m\omega^2}E; \quad \mu=el=r^3E$$

et puisque la polarisabilité est définie par $\mu = aE$, $a = r^3$.

Dans le cas des molécules symétriques (benzène, tétrachlorméthane) et des atomes, un moment dipolaire n'apparaît que sous l'action d'un champ électrique (*moment induit*); la polarisation induite sera notée P_i. On notera d'autre part qu'un grand nombre de molécules possèdent un moment dipolaire propre. L'existence d'un *moment dipolaire permanent* peut être due à l'une des causes

*) L'intensité du champ en un point situé à une distance l de la charge e créant ce champ se définit comme la force agissant en ce point sur une charge unité. Par application de la loi de Coulomb:

$$E=\frac{le}{l^2}=\frac{e}{e^2}.$$

d'où l'équation dimensionnelle

$$[E]=\frac{[e]}{[l^2]}.$$

suivantes: les centres de gravité des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas; les charges des atomes à liaison covalente sont nettement inégales; la symétrie des nuages électroniques se trouve altérée du fait de l'hybridation des orbitales, ainsi que l'influence de l'hybridation sur les nuages électroniques des paires d'électrons non partagées.

Lorsqu'une molécule possède un moment dipolaire permanent, l'application d'un champ électrique produit deux effets différents.

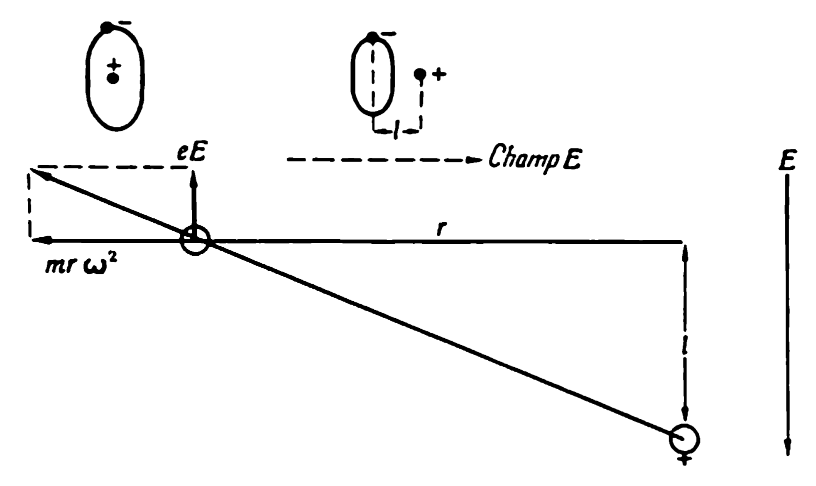


Fig. 31. Polarisabilité d'un atome (d'après M. Volkenstein):
en haut: schéma d'un atome situé hors du champ et dans le champ. L'atome comporte un proton et un électron: l'application du champ provoque un déplacement des charges électriques: *en bas*: schéma de calcul

Premièrement, le champ fait apparaître une polarisation supplémentaire et, deuxièmement, les molécules s'orientent dans la direction du champ appliqué. L'agitation thermique tend à perturber cette orientation des molécules, mais le nombre moyen de molécules alignées le long d'un champ appliqué est cependant notablement supérieur à celui des molécules orientées suivant toutes les autres directions.

L'orientation des dipôles s'accompagne évidemment d'une polarisation supplémentaire du corps considéré *). Désignons par cos θ la valeur moyenne du cosinus de l'angle formé par la direction du champ et l'axe de la molécule. La polarisation d'orientation P_0 vaut alors:

$$P_0 = N_1 \mu \cos\theta$$

Debye établit que le cosinus a pour valeur:

$$\cos\theta = \frac{\mu E}{3kT}$$

*) Physiquement parlant, la polarisabilité mesure le degré de déplacement du nuage électronique de la molécule sous l'influence d'un champ électrique. Dans notre cas il s'agit de l'action d'un champ électrique extérieur.

d'où

$$P_0 = N_1 \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

Même dans un champ très intense de l'ordre de 10^5 V/cm, la valeur du cosinus est faible et ne dépasse pas 0,001-0,01 ; donc même un champ très intense ne peut suffire à aligner sensiblement les molécules. En l'absence du champ, cos θ serait nul, puisque c'est sa valeur moyenne pour une répartition libre d'un grand nombre de molécules. En l'absence d'un champ l'orientation des molécules est aléatoire et de ce fait toute valeur positive du cosinus est aussi probable que toute valeur négative.

La polarisation totale d'une molécule est la somme de la polarisation induite P_i et de la polarisation d'orientation P_0:

$$P = P_i + P_0$$

En toute rigueur, le champ qui exerce un effet physique sur la molécule n'est pas égal au champ moyen E appliqué, car la molécule considérée se trouve soumise à l'action des champs créés par toutes les molécules voisines. Il serait donc plus exact de désigner le champ agissant sur une molécule par E_{eff}, afin de souligner le fait que le champ efficace est différent du champ moyen.

On devrait donc noter la polarisation d'orientation de la manière suivante:

$$P_0 = N_1 \frac{\mu^2}{3kT} E_{eff}$$

où N_1 est le nombre de molécules par cm³.

L'effet exercé par un champ électrique sur des molécules polaires dépend grandement de sa nature. Lorsqu'il s'agit d'un champ haute fréquence, c.-à-d. d'un champ très rapidement variable, les molécules n'arriveront pas à s'orienter pendant la durée d'une période et la polarisation d'orientation ne pourra donc se manifester.

C'est ce qui se produit lorsque le champ électrique appliqué est celui d'une onde lumineuse.

La fréquence des ondes lumineuses est très grande et atteint pour la lumière visible 10^{14} — $10^{15} s^{-1}$; ces fréquences sont au moins de deux ordres de grandeur supérieures aux fréquences rotatoires propres des molécules.

Sous l'effet d'un champ électrique il se produit dans les molécules complexes des déplacements d'électrons et de noyaux, qui, en général, ne sont pas identiques. La somme des contributions de la polarisation nucléaire P_n et de la polarisation électronique $P_é$ fournit la polarisation induite $P_i = P_n + P_é$. Lorsque le champ appliqué est un champ haute fréquence, les noyaux n'arrivent pas à suivre ses alternances et la polarisation induite P_i devient égale à $P_é$.

On démontre que la polarisation totale ($P = P_i + P_o$) est liée à la constante diélectrique par l'expression:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A\left(a+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

où ε est la constante diélectrique du milieu, M la masse moléculaire, N_A le nombre d'Avogadro.

Cette équation permet de calculer le moment dipolaire. D'habitude, après avoir mesuré ε, on détermine P à diverses températures et on trace P en fonction de $\frac{1}{T}$; en mesurant la pente de la droite obtenue, on trouve:

$$\frac{4}{3}\pi N_A\frac{\mu^2}{3k}$$

En développant l'équation ci-dessus, il vient:

$$P=\frac{4}{3}\pi N_A a+\frac{4}{3}\pi N_A\frac{\mu^2}{3kT}$$

Le premier terme de cette somme représente une grandeur appelée réfraction moléculaire (R) que l'on calcule compte tenu de l'indice de réfraction de l'onde lumineuse:

$$R=\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N_A a$$

Cette équation est connue des physiciens sous le nom d'équation de Lorentz-Lorenz. Utilisant cette expression, il vient:

$$P=R+\frac{4}{3}\pi N_A\frac{\mu^2}{3kT}$$

Soumise à l'action d'une onde lumineuse, une molécule (polaire) n'arrive pas à s'orienter le long du champ pendant la durée d'une période d'oscillation de l'onde. De ce fait la réfraction moléculaire ne peut fournir que la valeur de la polarisation induite que l'on désigne sous le nom de polarisation optique induite.

Le second terme du second membre représente la polarisation d'orientation P_o:

$$P_o=\frac{4}{3}\pi N_A\frac{\mu^2}{3kT}$$

La polarisation totale est la somme des polarisations électronique, nucléaire et d'orientation:

$$P = P_é + P_n + P_o$$

On détermine la polarisation totale à l'aide de l'équation:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}$$

Pour évaluer la polarisation d'orientation, il faut connaître le moment dipolaire, et pour déterminer la polarisation induite,

l'indice de réfraction. Donc, pour pouvoir calculer les différents types de polarisation, il est indispensable de connaître la constante diélectrique, le moment dipolaire et l'indice de réfraction de l'onde lumineuse. Après avoir effectué ces calculs, on peut déterminer la polarisation nucléaire (atomique) par soustraction, car P_n est généralement beaucoup plus petite que $P_é$ (pour CCl_4 $P_é = 25,7$ cm^3 et $P_n = 1,2$ cm^3). L'ordre de grandeur du moment dipolaire est de 10^{-18} D, car la distance entre charges n'est que de 10^{-8} cm et la valeur des charges de l'ordre de 10^{-10} (u.é.s. absolues).

Si on trouve, par exemple, que le moment dipolaire de H_2O vaut $1,58 \cdot 10^{-18}$D, cela signifie que le moment de l'eau est 1,58 D. L'étude des moments dipolaires d'un grand nombre de molécules a permis de conclure qu'en général le moment dipolaire est d'autant plus grand que la différence d'électronégativité des atomes constituant la molécule est élevée. Le moment dipolaire des composés ioniques est donc important.

Le moment dipolaire est une grandeur vectorielle et de ce fait, si on attribue à chaque liaison un certain moment, le moment total peut être considéré comme la somme vectorielle des moments partiels attribuables aux liaisons considérées (principe d'additivité). La présence dans une molécule de groupes fortement polarisés, tels que OH (1,58), CN (3,94), NH (1,66), CO (2,7), permet, en utilisant le principe d'additivité, d'obtenir une estimation grossière du moment total de la molécule. Ce procédé d'estimation n'est valable que pour un groupe de composés homologues ; dans le cas des molécules complexes (notamment pour les composés à liaisons conjuguées), le principe d'additivité n'est plus valable, car la somme vectorielle des moments diffère du moment réel. La mise en œuvre du principe d'additivité permet, connaissant la différence entre les valeurs théorique et expérimentale, de déduire le degré de l'influence réciproque des atomes constituant la molécule.

Dans le cas des molécules complexes, le moment dipolaire fournit une indication sur l'existence d'interactions subtiles entre les atomes.

L'étude du moment dipolaire des dichlorobenzènes fait apparaître que le moment calculé par application du principe d'additivité est identique au moment trouvé pour l'isomère *méta*, mais se distinguant de la valeur expérimentale pour isomères *ortho* et *para*. On a pu en conclure que la liaison C — Cl, qui fournit l'apport principal au moment dipolaire total, entre en interaction avec le système électronique π du noyau benzénique dans les isomères *ortho* et *para*.

Il serait important de savoir si on est en droit de rattacher la réfraction moléculaire R aux atomes constituants, car, si elle était additive, l'étude de cette propriété permettrait de fixer un choix parmi les différents schémas structuraux d'une molécule. En fait, lorsqu'on n'exige pas une grande précision, on peut poser d'une manière approchée que la réfraction moléculaire est la somme des réfractions atomiques de tous les atomes constituant la molécule (loi de Landolt). L'application de cette règle ne fournit en général

que des résultats fort approximatifs; les erreurs des mesures de la réfraction représentent 10^{-2} cm, tandis que les calculs de la réfraction atomique du carbone, par exemple, à partir des données expérimentales concernant différents composés organiques, diffèrent de 0,15 cm. C'est la raison pour laquelle on tend à rattacher la valeur de la réfraction moléculaire aux différentes liaisons chimiques en attribuant à chaque type de liaison une certaine valeur de la réfraction. C'est ainsi que l'on a obtenu les valeurs suivantes de la réfraction des liaisons courantes: C—C $R = 1{,}204$, C—H $R = 1{.}654$, C=C $R = 2{,}789$, C≡C $R = 4{,}785$, O—H $R = 1{,}849$, C=C $R = 3{,}344$.

Ce dernier procédé fournit des résultats qui sont en un bien meilleur accord avec l'expérience. Si, par exemple, on fait la somme des réfractions des quatre liaisons de la molécule de méthane, on trouve une valeur de 6,616, tandis que la valeur déduit des déterminations expérimentales est de 6,606; dans le cas du cyclohexane, les valeurs correspondantes sont 27,093 et 27,074. Un procédé plus raffiné consiste à diviser la réfraction moléculaire en composantes caractérisant les électrons appariés et célibataires dans des liaisons. La réfraction d'une molécule est essentiellement due aux électrons participant à l'établissement d'une liaison chimique.

8. Les spectres moléculaires

Les caractéristiques spectrales des molécules sont d'un intérêt important pour la connaissance de leur structure. Toute molécule est caractérisée par différentes énergies correspondant à différents types de mouvements. Une molécule peut jouir d'une réserve d'énergie cinétique correspondant à un mouvement de translation; elle peut être animée d'un mouvement de rotation et posséder ainsi une énergie de rotation; les atomes constituant la molécule effectuent des mouvements vibratoires auxquels correspond une énergie de vibration et enfin une contribution importante à l'énergie totale d'une molécule est fournie par l'énergie électronique.

Désignant ces différentes énergies par la lettre E munie d'un indice convenable, on pourra écrire:

$$E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{cin}} + E_{\mathrm{rot}} + E_{\mathrm{vib}} + E_{\mathrm{él}}$$

L'énergie cinétique est déterminée par la valeur de l'impulsion:

$$E_{\mathrm{cin}} = \frac{p^2}{2m}$$

m étant la masse de la molécule.

Les molécules les plus simples ne comportent que deux atomes. Si ces atomes sont de nature différente, l'énergie cinétique peut s'exprimer de la façon suivante:

$$E_{\mathrm{cin}} = \frac{1}{2}(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2)$$

c_x, c_y et c_z étant les composantes de la vitesse dans un système de coordonnées cartésiennes.

L'énergie de rotation s'exprime par le moment d'inertie et la vitesse angulaire:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I\omega^2$$

Le moment d'inertie d'une molécule diatomique a pour valeur:

$$I = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) R_e^2 = m^* R_e^2$$

R_e étant ici la distance entre atomes et m^* la masse réduite.

L'énergie de vibration est proportionnelle au carré de l'amplitude de la vibration et dépend de la fréquence selon l'équation

$$E_{\text{vib}} = 2m^* a^2 \pi^2 \nu^2$$

Considérons maintenant le cas où deux atomes A et B, éloignés à grande distance, se rapprochent l'un de l'autre. Nous conviendrons que l'énergie potentielle correspondant à une distance infinie des deux atomes soit posée nulle *).

Supposons que lors du rapprochement mutuel des atomes il apparaît une force d'attraction et que toute réduction de la distance interatomique est susceptible de produire un travail; inversement toute augmentation de la distance interatomique nécessite une dépense de travail. Puisque nous avons adopté pour origine de décompte de l'énergie celle correspondant à un éloignement infini des atomes, et puisque leur rapprochement mutuel s'accompagne d'une production d'énergie, l'énergie du système des deux atomes A et B situés à une distance finie l'un de l'autre a une valeur négative. L'énergie atteint sa valeur minimale pour une distance R_e à laquelle correspond une molécule A—B stable. Si on cherchait à diminuer encore la distance interatomique R_e, on enregistrerait un nouvel accroissement de l'énergie potentielle (fig. 32).

Lorsque les atomes A et B oscillent autour de leurs positions d'équilibre, la distance interatomique augmente. Pour une oscillation harmonique la force de rappel tendant à ramener les noyaux vers leurs positions d'équilibre est posée proportionnelle au déplacement. Cependant, s'il en était ainsi, quelles que fussent les amplitudes du mouvement, la molécule ne pourrait être dissociée, puisqu'aussi grand que soit le déplacement par rapport à la position d'équilibre, la force de rappel devrait assurer le retour à la position d'équilibre. Or, en réalité les molécules se dissocient lorsque l'énergie de vibration atteint une certaine valeur limite. Cela signifie que le mouvement vibratoire des atomes obéit non pas à une loi harmonique,

*) Cette convention est arbitraire. On pourrait adopter en qualité de niveau zéro tout autre niveau. Dans ce qui suit nous verrons un exemple où, en qualité de niveau zéro, on considère celui qui correspond à l'énergie d'une molécule à l'état stable.

mais à une loi plus complexe, et on en tient compte en apportant une correction convenable dans les équations exprimant l'énergie potentielle. Lorsque l'énergie atteint le niveau correspondant à l'énergie de dissociation D, la molécule se dissocie en ses constituants A et B.

L'étude quantique des mouvements vibratoire et rotatoire des molécules conduit à admettre que dans tout système A—B les énergies mises en jeu ne peuvent être quelconques, mais doivent correspondre à des niveaux énergétiques bien déterminés.

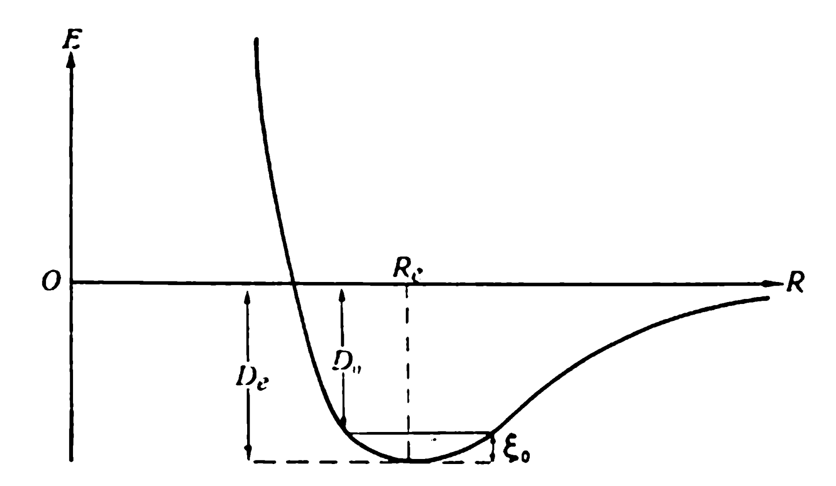


Fig. 32. Diagramme énergétique d'une molécule diatomique

L'énergie de vibration minimale ne peut être nulle, car dans ce cas on aurait la possibilité de déterminer simultanément et avec toute la précision désirée l'impulsion et la position de la particule, ce qui contredirait le principe d'incertitude. De ce fait, l'énergie de vibration s'exprime par

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu; \qquad v = 1, 2, 3\ldots$$

v étant le nombre quantique de vibration; lorsque $v = 0$, l'énergie E_{vib} est égale à l'énergie de l'état zéro, c.-à-d. $\frac{1}{2} h\nu$.

L'énergie de rotation varie, elle aussi, d'une façon discontinue et l'expression quantomécanique de cette forme d'énergie s'écrit:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}; \qquad J = 1, 2, 3\ldots$$

J étant le nombre quantique de rotation.

Par le terme « énergie électronique » on désigne souvent la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique se manifestant dans les interactions des électrons entre eux, des électrons avec les noyaux ainsi que dans les interactions entre noyaux (Coulson).

L'énergie électronique de deux atomes d'hydrogène est égale à 631,6 kcal/mole et celle d'une molécule H_2 vaut 740,5 kcal/mole.

La différence de ces deux valeurs valant 108,9 kcal/mole représente l'énergie électronique de liaison *).

L'énergie électronique est notablement plus grande que les autres formes d'énergie. C'est ainsi que l'énergie de vibration à 0 °K de cette même molécule n'est que de 6,2 kcal/mole, et son énergie de rotation, 0,6 kcal/mole. L'énergie de translation dépend évidemment de la température, et à la température ordinaire elle vaut pour la molécule H_2 1 kcal/mole. En général, l'énergie de liaison

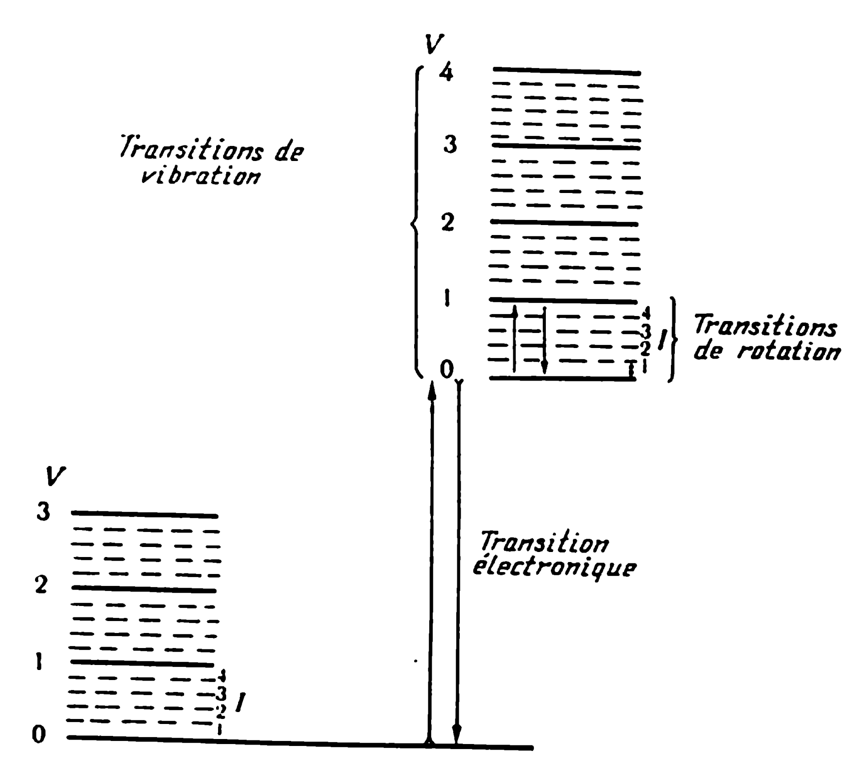


Fig. 33. Niveaux énergétiques d'une molécule (le schéma n'est pas conforme à l'échelle réelle)

ne représente qu'une faible partie de l'énergie électronique d'une molécule. A chaque transition électronique, s'accompagnant d'une variation assez importante de l'énergie, il correspond plusieurs niveaux d'énergie vibratoire et à chacun d'eux il correspond plusieurs niveaux d'énergie rotatoire. La différence d'énergie entre les niveaux vibratoires vaut dans la majorité des cas de 0,1 à 0,01 de la différence entre les niveaux électroniques. Quant aux niveaux rotatoires, la différence d'énergie entre niveaux adjacents ne représente que 0,01 de la différence entre niveaux vibratoires. Les passages électroniques se manifestent par l'apparition de raies situées dans l'ultraviolet ou le visible du spectre, tandis que les raies d'émission correspondant aux transitions entre niveaux vibratoires et rotatoires sont situées dans l'infrarouge (fig. 33).

*) On exprime souvent l'énergie en électron-volts, 1 eV= 23 050 kcal/mole.

Les passages électroniques s'accompagnent souvent de transitions entre niveaux vibratoires. De ce fait, les spectres d'émission des molécules comportent non plus un ensemble de raies correspondant aux passages électroniques, mais possèdent une structure complexe, composée de bandes. A chaque passage électronique s'accompagnant d'une variation relativement importante d'énergie correspond tout un groupe de transitions vibratoires. Chaque transition vibratoire s'accompagne à son tour d'un groupe de transitions rotatoires (structure fine des spectres) et de ce fait les spectres comportent, au lieu de raies, des bandes de vibration et chaque passage électronique fait apparaître tout un groupe de bandes.

Le nombre total de raies figurant dans le spectre d'une molécule est très grand, car le nombre de niveaux de vibration et de rotation est lui-même grand; cependant, ce nombre est limité du fait de l'existence de règles quantiques dites d'interdiction. Certains passages sont théoriquement impossibles et en fait on n'en trouve aucune trace dans les spectres. Dans les spectres de vibration-rotation sont interdites les transitions exigeant une variation du nombre quantique correspondant qui soit supérieure à l'unité.

La somme des énergies de vibration et de rotation d'une molécule est égale à

$$E = \left(v_1' + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

ν_0 étant la fréquence fondamentale de vibration.

Lorsqu'il se produit une transition d'un niveau énergétique à un autre telle que les nombres quantiques ne varient que d'une unité, on est en droit d'écrire:

$$E_1 - E_2 = h\nu_0 + \frac{h^2 J}{4\pi^2 I}$$

Or, puisque

$$\frac{E_1 - E_2}{h} = \nu$$

la fréquence de l'onde émise ou absorbée sera égale à

$$\nu = \nu_0 + \frac{hJ}{4\pi^2 I}$$

ν_0 étant ici la fréquence correspondant au bord de la bande de vibration. Faisant varier I, nous verrons apparaître les raies constituant la structure rotatoire fine de la bande de vibration.

Les électrons peuvent occuper dans une molécule différents niveaux énergétiques. La molécule à l'état stable est dans son état fondamental, mais lorsqu'elle absorbe de l'énergie, elle devient excitée. Selon l'énergie du quantum absorbé, l'excitation peut donner lieu à des transitions sur des niveaux excités d'énergie vibratoire ou rotatoire.

Lorsqu'une molécule absorbe des quanta de grandes énergies (régions des spectres visible et ultraviolet), les électrons sautent sur des niveaux énergétiques supérieurs et en même temps on constate l'excitation de niveaux inférieurs, correspondant à des états vibratoires et rotatoires.

Après avoir absorbé de l'énergie et subi un passagé électronique, la molécule revient à son état fondamental en dissipant l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Le retour à l'état fondamental peut également se produire par réémission de l'énergie absorbée sous forme de rayonnement dit *fluorescent.*

Dans d'autres cas la molécule excitée et « chargée » d'un excédent d'énergie se dissocie en atomes ou ions.

Franck et Condon ont établi que le saut des électrons d'un niveau énergétique à un autre se produit dans une molécule avec une telle rapidité que les noyaux relativement lourds n'arrivent pas à suivre les transitions électroniques, de sorte que celles-ci ne s'accompagnent d'aucun changement de la position des noyaux (*principe de Franck-Condon*).

Pour procéder à une étude expérimentale des spectres d'absorption électroniques, il est commode d'utiliser des liquides ou des solutions des corps étudiés dans des liquides faiblement polaires.

Dans ces conditions le spectre électronique ne comporte ni raies ni bandes dues à des transitions vibratoires et rotatoires et ceci facilite son déchiffrement. Si une radiation lumineuse d'intensité I parcourt dans la solution un chemin x, la concentration du corps étudié étant c, la quantité relative des radiations absorbées $\frac{dI}{I}$ est égale à

$$\frac{dI}{I} = -kc\,dx$$

elle est donc d'autant plus grande que l'épaisseur dx de la couche absorbante et la concentration c sont grandes. I décroît à mesure que croît dx et ceci explique le signe négatif dans le second membre. k est un coefficient qui dépend de la nature chimique du corps étudié. L'équation ci-dessus est la forme différentielle de la *loi de Lambert-Beer*. En intégrant, il vient:

$$\ln I = kcx + \text{const}$$

donc pour $x = 0$, $\ln I = \ln I_0 = \text{const}$, c.-à-d. égal à l'intensité de la lumière incidente. Il vient alors:

$$\ln\frac{I}{I_0} = -kcx \quad \text{ou} \quad J = I_0e^{-kcx}$$

La quantité $\ln\frac{I_0}{I}$ est appelée *densité optique.* Il est évident que pour $x = 1$ et $c = 1$, la densité optique est égale à k. Les spectrophotomètres permettent de déterminer directement la valeur de la densité optique en fonction de la longueur d'onde de la radiation

incidente. Les instruments de mesure à enregistrement automatique permettent d'obtenir rapidement la courbe représentant la variation de densité optique en fonction de la longueur d'onde dans une large gamme de longueurs d'onde.

Les spectres électroniques sont largement utilisés pour préciser les particularités de la structure des molécules. Un grand nombre de corps organiques modifient leur coloration selon le degré d'acidité du milieu (c'est notamment le cas des indicateurs colorés). Bien souvent le spectre d'absorption des solutions de ces corps varie fortement dans un faible intervalle de valeurs du pH, ce qui est dû à la différence des propriétés optiques de la molécule et de l'un de ses ions. Ceci permet de déterminer la constante de dissociation des corps composés. Soit, par exemple, un acide HA qui se dissocie selon l'équation

$$HA = H^+ + A^-$$

En fait, on obtient non pas un ion hydrogène, mais l'ion H_3O^+, mais, pour simplifier, nous écrirons H^+. Dans les solutions diluées les concentrations sont peu différentes des activités et nous pourrons donc exprimer la constante d'équilibre de cette réaction par l'équation

$$K_a = \frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}}$$

En prenant les logarithmes des deux membres, il vient:

$$\lg K_a = \lg C_{H^+} + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

Le logarithme de K_a est désigné par $-pK_a$, donc

$$pK_a = pH + \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

pK_a est la quantité que l'on cherche à trouver, le pH est déterminé de façon connue et le rapport C_{HA}/C_A peut se déduire du spectre d'absorption. La solution renferme des ions (A^- et H^+) et des molécules HA; connaissant la valeur de la densité optique correspondant au maximum d'absorption des molécules et des anions, on peut par mesure de l'absorption pour un pH donné calculer le taux de dissociation des molécules. Pour déterminer la densité optique correspondant aux seuls anions, il suffit de procéder à une mesure en milieu alcalin où l'acide HA est complètement dissocié, tandis que, pour trouver celle correspondant aux molécules HA, on effectue une mesure en milieu acide où la dissociation de HA est exclue.

La coloration d'un composé et les particularités de son spectre sont dues dans une large mesure à la présence dans la molécule de certains groupements d'atomes appelés *chromophores*. L'introduction dans les molécules non colorées de groupements d'atomes tels que le carbonyle, la fonction diazo et quantité d'autres s'accompagne

souvent d'une modification des propriétés optiques des molécules et de l'apparition de bandes d'absorption dans le domaine visible, c.-à-d. de l'apparition d'une coloration. Certains groupes (tel le groupe $>C-OH$), n'étant pas chromophores par nature, renforcent la coloration, la rendant plus intense; on les appelle *auxochromes*.

L'étude des spectres des corps composés renfermant des chromophores constitue un puissant procédé d'analyse de la constitution des molécules. En effet, tout chromophore présente un maximum d'absorption caractéristique, de sorte que toute molécule contenant dans sa structure un chromophore donné accusera une absorption particulièrement forte pour les radiations d'une longueur d'onde déterminée. Donc, en analysant le spectre d'absorption d'un corps composé, on arrive à déceler la nature des divers groupes constituant la molécule.

La mise en œuvre de ce procédé montra que le spectre d'absorption d'un chromophore se trouve influencé par les groupes d'atomes avoisinants, de même que par la nature du solvant utilisé. Bien que ces effets perturbateurs rendent plus ardue l'analyse de la constitution des molécules, ils contribuent à élucider un autre aspect fort important du problème, celui de l'influence réciproque des atomes au sein de molécules complexes (organiques). Par exemple, deux liaisons éthyléniques (qui sont chromophores) séparées par le groupe $-CH_2-$ ont le même spectre d'absorption que lorsque la molécule ne comporte qu'une seule liaison double; si par contre les liaisons sont séparées par le groupe $-CH-CH-$, comme c'est le cas du butadiène $CH_2=CH-CH=CH_2$, le spectre s'en trouve modifié par un effet de conjugaison dû à l'interaction des électrons π des liaisons doubles. Une accumulation de chromophores intensifie la coloration. Ceci fut démontré par l'étude des diphénylpolyènes:

$$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$$

La coloration s'accentue et le maximum d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que croît n (Kuhn, Winterstein).

La formation de systèmes fermés à électrons π conjugués se manifeste par l'apparition dans les spectres d'absorption de certains traits caractéristiques. Un exemple en est donné par la molécule de benzène renfermant six orbitales π. Dans l'ultraviolet son spectre renferme trois bandes d'absorption (180 mμ, 200 mμ et 260 mμ, cette dernière étant peu marquée) dues au système d'électrons π. Toutes les autres molécules renfermant un système d'électrons π conjugués doivent avoir des spectres analogues. Le benzène devient ainsi une sorte d'étalon que le chercheur utilisera pour analyser la constitution de nouvelles molécules non encore déchiffrées. La comparaison des spectres d'absorption du ferrocène $(C_5H_5)_2Fe$ et du nickélocène $(C_5H_5)_2Ni$, caractérisés par une structure stratifiée (en sandwich), avec celui du benzène permet de mettre en évidence

le caractère aromatique de ces molécules. Des effets analogues de la conjugaison d'électrons ont été observés dans les tropolons:

```
          H   H
          |   |
          C = C
         /     \
        /       C = O
   H — C        |     .
        \\      |     .
         C — C = C    .
         |   |    \
         H   H     OH
```

et dans un composé du bore, le borazole, qui est l'analogue minéral du benzène

```
            H
            |
            N
          /   \
     H — B     B — H
         |     |
     H — N     N — H
          \   /
            B
            |
            H
```

On observe une structure analogue dans le trimère de phosphonitryle $(PNCl_2)_3$.

L'étude des spectres d'absorption joue un rôle très important dans les opérations de contrôle des produits de synthèse. Si la courbe d'absorption relevée dans un large intervalle de longueurs d'onde du produit obtenu reproduit celle du produit étalon, on peut affirmer que la synthèse est réussie. Ce procédé de contrôle est couramment utilisé dans les synthèses de produits naturels complexes (les antibiotiques, les vitamines, les alcaloïdes, etc.).

Aux transitions électroniques qui déterminent la constitution des spectres d'absorption participent des électrons de valence de types différents. Les électrons célibataires sont généralement appelés électrons n. Ils ne se comportent pas librement au sein de la molécule, car ils interagissent avec les électrons π; or, nous l'avons déjà noté, les électrons π sont souvent fortement liés les uns aux autres.

Les transitions électroniques observées dans les molécules sont divisées en trois groupes. Le premier groupe, celui des transitions $(N—y)$, comporte les transitions qui se manifestent dans l'ultraviolet du spectre et qui correspondent au passage d'électrons des orbitales liantes sur des orbitales *) antiliantes:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* \text{ ou } \pi \rightarrow \pi^*$$

Le deuxième groupe est celui des transitions d'une orbitale atomique excitée antiliante sur une orbitale moléculaire antiliante

*) Les orbitales antiliantes sont marquées d'un astérisque.

($N \rightarrow Q$) ; ce sont des passages mettant en jeu des énergies importantes. On classera dans ce groupe les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ qui sont moins intenses que les transitions du premier groupe et dont les bandes d'absorption s'observent déjà dans le visible du spectre.

Des passages électroniques d'orbitales n sur des orbitales σ^* se manifestent, par exemple, dans les groupes C—OH, C—Cl, etc., où l'atome possédant une paire d'électrons libre forme une liaison simple. Dans les groupes C=O, C=S, en plus des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, on observe des transitions $n \rightarrow \pi^*$. Des bandes correspondant aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont peu intenses, car ces transitions sont « interdites », de sorte que la probabilité de leur réalisation est faible.

La majorité des bandes apparaissant dans l'ultraviolet proche et le visible des spectres d'absorption des molécules organiques sont dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

Le troisième groupe concerne les transitions d'une orbitale de l'état fondamental sur l'orbitale d'une molécule ionisée de haute énergie.

Les molécules ne renfermant que des liaisons σ, les hydrocarbures paraffiniques par exemple, se caractérisent par des passages électroniques d'une orbitale σ liante fondamentale sur une orbitale excitée, notamment par des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Lorsque la molécule comporte une liaison double, comme c'est le cas de l'éthylène, on observe les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans les composés carbonylés on peut observer en outre des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$; il est à noter que la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption varie quelque peu selon la nature des groupes liés à $>$C=O ; les transitions $n \rightarrow \pi$ sont observées également dans les ions inorganiques tels les ions nitrate, carbonate, etc.

Puisque les transitions vibratoires s'accompagnent d'une variation d'énergie plus faible que dans le cas des passages électroniques, les bandes d'absorption correspondantes se situent dans l'infrarouge du spectre et sont caractérisées par de grandes longueurs d'onde *).

On peut réaliser un modèle simulant les vibrations d'une molécule diatomique en représentant ses atomes comme deux petites billes liées entre elles par un ressort à boudin, dont l'extension et la com-

*) En spectroscopie infrarouge on utilise généralement le nombre d'onde, c.-à-d. le nombre de longueurs d'onde par centimètre :

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Si par exemple $\lambda = 25\,000$ Å, le nombre d'onde sera

$$\nu = \frac{1}{25\,000 \cdot 10^{-8}} = \frac{1}{25 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

La gamme des longueurs d'onde utilisée en spectroscopie infrarouge s'étend de 4 000 à 625 cm^{-1}.

pression assurent les déplacements vibratoires de ces billes. Dans les molécules polyatomiques le nombre des différents types d'oscillations est plus grand. Considérons une molécule triatomique, le méthyle CH_2 par exemple. Les deux atomes d'hydrogène peuvent vibrer en s'approchant et en s'écartant de l'atome de carbone, de sorte que leur mouvement vibratoire est dirigé le long d'une ligne de liaison; ces atomes peuvent vibrer d'une façon identique, c.-à-d. en phase, ou bien osciller à tour de rôle (voir fig. 34). Les vibrations du premier type (en phase) sont dites *symétriques* et celles du second

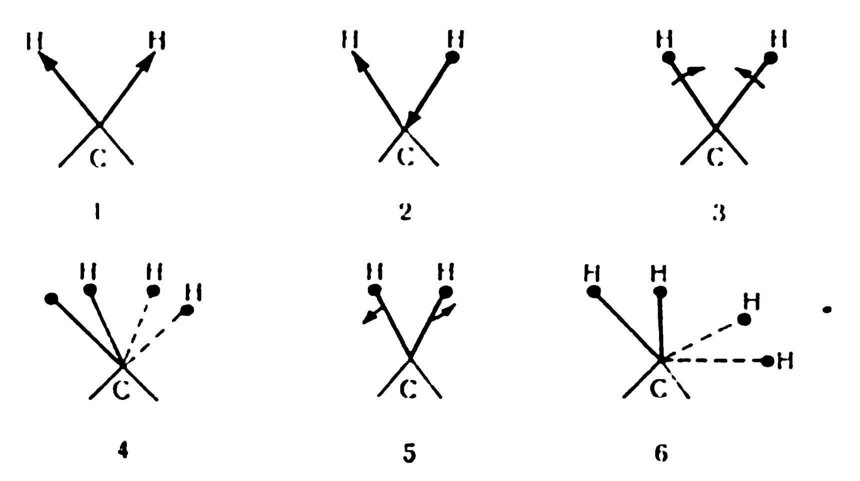


Fig. 34. Différents modes de vibrations d'une molécule:
1) symétrique; *2)* asymétrique; *3)* « en ciseaux »; *4)* « en éventail »; *5)* de torsion; *6)* pendulaire

type des vibrations *dissymétriques*. Il est facile de se faire une idée des différents autres types d'oscillations. Ainsi, les atomes d'hydrogène peuvent se rapprocher ou s'écarter l'un de l'autre à la manière des lames des ciseaux (mode de vibration « *en ciseaux* »); si les atomes se déplacent ensemble tantôt dans un sens, tantôt en sens contraire, nous obtenons une vibration « *en éventail* ». On peut imaginer que les lames des ciseaux s'entortillent d'abord à droite, puis à gauche, ce sera le cas d'une vibration *de torsion*. Enfin, les deux atomes d'hydrogène peuvent, sans modifier leur écartement, se mouvoir à la manière d'un pendule autour de l'atome de carbone, ce sera le cas d'une vibration *pendulaire*.

Les deux premiers types de vibrations sont des vibrations de valence, et les autres types, des vibrations de déformation.

Les radiations infrarouges ne sont absorbées que par les vibrations provoquant une variation du moment dipolaire de liaison. Lorsque les vibrations n'affectent pas la symétrie de la répartition des charges dans la molécule, elles ne pourront s'accompagner d'une absorption des radiations et la molécule sera optiquement inactive dans cette région du spectre. L'analyse des spectres infrarouges présente un grand intérêt pour étudier la structure des molécules du fait que les différents groupements atomiques sont caractérisés par d'intenses

bandes d'absorption ou par des fréquences déterminées. Les fréquences caractéristiques permettent d'identifier des groupements d'atomes concrets; bien que l'entourage du groupement considéré exerce une certaine influence sur la fréquence qui lui est propre, les fréquences caractéristiques sont tellement spécifiques de chaque groupement qu'il n'est pas étonnant qu'on les appelle les « empreintes digitales » des molécules.

D'autre part, les variations des fréquences caractéristiques dues aux atomes voisins représentent un autre moyen de se faire une idée du type d'entourage d'un groupement identifié au sein d'une molécule de construction inconnue. La bande des fréquences caractéristiques de l'hydroxyle est bien connue — c'est une bande déterminée par d'intenses vibrations de valence située entre 3 640 et 3 610 cm^{-1}; si les liaisons de l'hydroxyle sont telles que son atome d'hydrogène participe à une liaison hydrogène, la bande des fréquences caractéristiques de l'hydroxyle libre se trouve légèrement déplacée (3 200-3 600 cm^{-1}); on observe des effets analogues lorsque l'hydroxyle est inséré dans un groupe alcool primaire ou ionique. La connaissance des décalages de la position des bandes d'absorption permet de préciser la constitution de la molécule dont fait partie l'hydroxyle.

C'est en utilisant des solvants non polaires et des solutions diluées que l'on arrive à obtenir des spectres les moins perturbés par des effets dus au solvant et à d'autres facteurs secondaires. Dans les ouvrages de référence on trouve les valeurs des fréquences caractéristiques d'un grand nombre de groupes atomiques. Par exemple, le groupe $-CH_3$ se caractérise par les fréquences 2 960, 2 870, 1 460 et 1 380 cm^{-1} (voir K. Nakanisi), l'aryle peut être identifié par les bandes 3 030 et 1 600-1 500 cm^{-1}, le groupe éthérique $C-O-C$ par les bandes 1 150-1 070 cm^{-1}, etc.

L'expérience montre que le nombre quantique de vibration peut varier de deux ou trois unités et que les vibrations des noyaux ne sont pas strictement harmoniques. Dans les calculs on tient compte du coefficient d'anharmonicité des vibrations en faisant intervenir un coefficient de correction x dans la formule donnant l'énergie de vibration:

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 xh\nu_0$$

Dans tous les cas où le nombre quantique de vibration varie brusquement de 2 à 3 unités, on voit apparaître des *harmoniques*; la bande d'absorption correspondant à une variation du nombre quantique d'une unité est appelée *bande fondamentale.* Parfois l'interprétation des spectres de vibration, qui en général est loin d'être facile, se trouve encore compliquée du fait de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dues à une superposition des différents types d'oscillations; ces bandes sont appelées bandes combinatoires.

Les transitions rotatoires n'engagent que de faibles variations

d'énergie, de sorte que les fréquences correspondantes sont petites, les spectres rotatoires se situant dans l'infrarouge lointain. Les spectres d'absorption (qui sont les seuls qui furent pratiquement étudiés) sont formés de raies fines, très serrées, de sorte qu'on n'arrive à les observer qu'en faisant appel à des instruments à grand pouvoir de résolution. Ce sont les spectres rotatoires des molécules les plus simples (telles les molécules H-halogène) à l'état gazeux qui ont été mieux étudiés.

L'énergie de rotation dépend de la valeur du nombre quantique de rotation:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Comme J ne varie généralement que d'une unité, nous trouverons pour une transition $E_{\text{rot}_1} \rightarrow E_{\text{rot}_2}$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2J = \frac{h^2 J}{4\pi^2 I}$$

la fréquence correspondante sera:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}; \qquad \nu = \frac{h}{4\pi^2 I} J; \qquad J = 0, 1, 2, 3\ldots$$

Pour tenir compte de la fréquence fondamentale ν_0, on écrit:

$$\nu = \nu_0 + \frac{hJ}{4\pi^2 I}$$

Il ressort de cette équation que si on attribue au nombre quantique de rotation les valeurs $+1$, $+2$, $+3$ . . ., on obtiendra, pour une valeur donnée de la fréquence fondamentale de vibration, une série de raies dont les fréquences iront en augmentant (branche R du spectre). Dans le cas où ce nombre prend successivement des valeurs -1, -2, -3 . . ., on obtiendra une série de raies dont les fréquences iront en décroissant (branche P du spectre).

L'étude expérimentale des spectres d'absorption de HCl montre qu'on observe effectivement une telle répartition des raies. On a constaté également que la raie correspondant à une valeur nulle du nombre quantique n'apparaît pas dans le spectre. Cela veut dire que dans le cas considéré la transition rotatoire s'accompagne d'une transition vibratoire; dans le cas général le nombre quantique de rotation peut fort bien avoir une valeur nulle. Dans le cas de molécules non linéaires plus complexes, on observe des transitions vibratoires ne s'accompagnant pas de transitions rotatoires. Dans ce dernier cas on voit apparaître dans le spectre une ligne centrale (branche Q du spectre). Cette ligne possède une structure fine due au fait que, lors d'une transition vibratoire, le moment d'inertie peut se modifier. La différence de fréquence entre deux raies voisines est égale à

$$b = \frac{h}{4\pi^2 I}$$

En réalité, lorsqu'une molécule est en rotation, elle s'allonge quelque peu et de ce fait l'expression ci-dessus devrait être corrigée. Les différences de fréquence ne sont pas rigoureusement constantes, mais diminuent un peu à mesure que le nombre quantique croît.

La connaissance des différences de fréquence entre les raies voisines est fort importante; en effet, l'expression de b ne renferme qu'une seule inconnue, le moment d'inertie. On peut donc, après avoir déterminé la différence de fréquence et la valeur du moment d'inertie de la molécule, calculer la distance interatomique r dans la molécule par application de la formule

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

C'est par cette méthode que Cerny arriva à calculer les distances interatomiques dans les molécules d'halogénures d'hydrogène, et ces valeurs se trouvèrent être très proches des valeurs déterminées par d'autres procédés. La masse réduite

$$\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

est ici désignée par μ et $I = \mu r^2$. D'autre part, dans le cas de vibrations purement harmoniques, la fréquence de vibration est reliée à la force appliquée par l'équation

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \qquad 4\pi^2\nu_0^2\mu = f, \qquad \text{c.-à-d. } \frac{4\pi^2\nu_0^2 I}{r^2} = f$$

Cerny, en analysant les spectres de vibration-rotation, trouva que la grandeur

$$\frac{\nu_0^2}{b} \cdot \left(b = \frac{h}{4\pi^2 I}\right)$$

était presque constante (ν_0, fréquence fondamentale; b, différence de fréquence).

On obtient alors:

$$\frac{4\pi^2\nu_0^2 I}{h} = \frac{f r^2}{h} = \frac{\nu_0^2}{b} \approx \text{const}$$

ou, ce qui revient au même, $f \cdot r^2 = \text{const}$. Donc, connaissant r, cette équation permet de calculer la force agissant sur les atomes dans une molécule. Pour les halogénures d'hydrogène, cette force va en croissant de l'iode vers le fluor. La force s'exerçant entre les atomes d'hydrogène et de fluor est trois fois plus grande que celle se manifestant dans HI.

9. Les spectres de diffusion Raman

Le phénomène de diffusion combinatoire de la lumière fut découvert en 1928 par les physiciens indiens Raman, Krishnan et

Venkatesvaran, et indépendamment par les physiciens russes Mandelstamm et Landsberg. Le phénomène consiste en ceci : lorsqu'on éclaire un corps, on observe dans la lumière diffusée, en plus de la fréquence de la radiation incidente, d'autres fréquences encore. Les fréquences de ces nouvelles radiations dépendent de la nature du corps étudié et des types de liaisons chimiques qui y règnent. La différence entre la fréquence de la lumière incidente et ces fréquences supplémentaires fournit des renseignements sur la constitution des molécules du corps donné. L'origine des fréquences supplémentaires (raies satellites) peut être expliquée en se référant au diagramme fig. 35 (d'après K. Kohlrausch). A l'état initial la molécule possède une énergie E. Après absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$, la molécule passe à l'état caractérisé par l'énergie E_x. Si aussitôt après la molécule émet de nouveau ce quantum d'énergie, il se produit une diffusion de la lumière (transitions *a* et *b*). Ce faisant, la molécule peut atteindre non pas son état initial, mais un autre état, également stable, mais qui est un état excité E_y, en émettant alors un quantum $h\nu_2$ d'une fréquence plus basse (donc de plus grande longueur d'onde) ; la molécule retient alors une réserve d'énergie $h\nu_i$ et on voit apparaître dans le spectre, en plus d'une raie de fréquence ν_0, une raie de fréquence plus basse (satellite rouge) $\nu_r = \nu_0 - \nu_i$. Supposons que le niveau d'énergie E_y se trouve en dessous du niveau E_x. Dans ce cas la fréquence ν_r sera supérieure à la fréquence fondamentale et le spectre comportera une raie d'une fréquence plus élevée (satellite violet). Ce cas se produira lorsque sous l'influence de l'agitation thermique la molécule acquiert une certaine énergie de vibration qui porte son énergie à un niveau E_y avant qu'elle ait absorbé un quantum de fréquence ν_0, au moment de l'émission elle cesse d'osciller et réémet l'énergie accumulée $h\nu_i$ et le quantum absorbé $h\nu_0$.

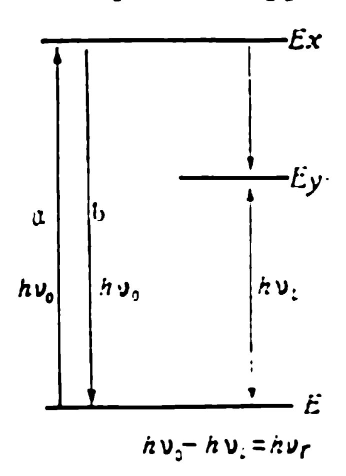


Fig. 35. Schéma illustrant la nature du phénomène de diffusion Raman

L'intensité des raies satellites est variable selon les cas ; elle dépend du nombre de molécules émettrices de radiation et ce nombre est défini par la loi de répartition de Boltzmann. Le nombre de molécules en état excité E_y est déterminé par la relation

$$N_{h\nu_i} = N_0 e^{-h\nu_i/kT}$$

N_0 étant le nombre total de molécules.

Selon les lois de l'optique classique, l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence ;

donc le rapport des intensités des satellites « violet » et « rouge » doit être égal à

$$\frac{(\nu_0+\nu_r)^4}{(\nu_0-\nu_r)^4}\,e^{-h\nu_i/kT}$$

En fait, l'intensité du satellite rouge est notablement plus forte que celle du satellite violet.

La nature des liaisons chimiques de la molécule exerce un effet marqué sur les spectres Raman. Lorsque les électrons sont fortement attachés aux noyaux, ce qui est le cas de la liaison ionique, la diffusion Raman ne se manifeste pas.

D'une manière générale, plus la variation de polarisabilité de la molécule due aux vibrations des noyaux est légère, plus faible sera la diffusion Raman. C'est la raison pour laquelle l'étude des spectres de diffusion présente un intérêt considérable surtout dans les cas de molécules à liaisons covalentes. L'étude des spectres de diffusion Raman a permis de calculer les forces de liaison d'un grand nombre de molécules et de se faire une idée des forces auxquelles se trouvent soumis les atomes vibrant au sein de la molécule. La comparaison des valeurs des forces de liaison dans les hydrures a permis de constater que lorsqu'on passe des éléments des groupes IV, V, VI et VII de la première période aux éléments de la seconde période, la liaison de valence s'affaiblit substantiellement. Lorsqu'on passe aux éléments des périodes suivantes, la liaison de valence s'affaiblit encore, mais bien moins cependant.

La force de liaison des hydrures croît lorsqu'on passe du début d'une période vers sa fin. L'étude des forces de liaison s'exerçant entre divers éléments et les halogènes montre que lorsqu'un atome d'un élément donné se lie à différents partenaires, la force de liaison est d'autant plus faible que le nombre d'électrons dans la couche électronique externe du partenaire est grand. Selon K. Kohlrausch, un accroissement de l'affinité électronique du partenaire lié à l'hydrogène s'accompagne d'un renforcement de la liaison, tandis que dans le cas des halogènes la liaison s'affaiblit.

Le déchiffrement des spectres de diffusion Raman contribua largement à l'étude de la structure des molécules. L'étude de l'acide phosphoreux H_3PO_3 permit de constater la présence dans son spectre d'une raie dont la fréquence correspond à une vibration de valence de la liaison P—H, ce qui constitue une preuve d'une liaison directe entre l'atome d'hydrogène et l'atome de phosphore. On constate de même que dans l'acide orthoarsénique à l'état liquide, les molécules se trouvent principalement sous forme de $AsO(OH)_3$, tandis que par dilution il s'y produit une dissociation donnant naissance aux ions $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$; il est à noter qu'on ne put mettre en évidence l'ion AsO_4^{3-}.

10. La résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est devenue de nos jours un important procédé de recherche en chimie. La rotation de l'électron sur une orbite ou autour de son propre axe (déterminant l'existence du moment magnétique de l'électron) permet de le considérer comme un aimant élémentaire qui reste actif pour tout électron célibataire d'un atome, d'un ion ou d'une molécule. Usant d'une analogie rudimentaire, on pourra dire que cet aimant cherchera à s'orienter soit dans la direction d'un champ appliqué, soit dans la direction opposée. Il est évident que les énergies, correspondant à ces deux orientations, qui sont égales en l'absence de tout champ appliqué, seront différentes en présence d'un champ magnétique.

Le petit aimant orienté le long du champ (le pôle Nord de l'aimant se trouvant face au pôle Sud de la source du champ) possédera une énergie plus faible que lorsqu'il sera orienté en sens contraire. Nous voyons donc que le champ magnétique scinde les niveaux énergétiques et là, où il n'y en avait qu'un, il y en aura plusieurs.

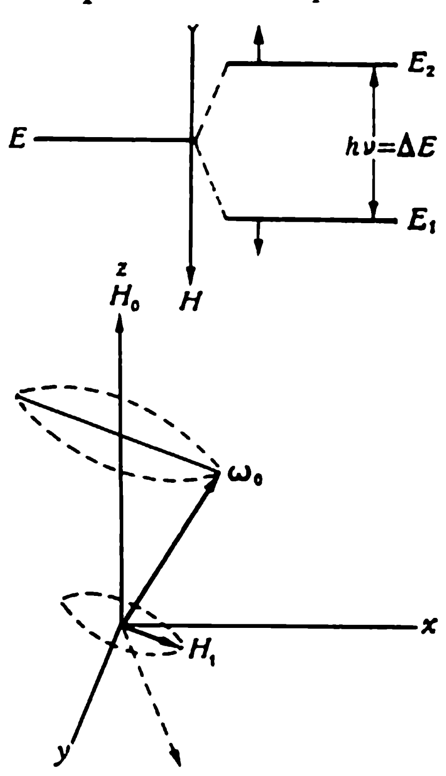


Fig. 36. Variation de l'orientation du vecteur moment magnétique en présence du champ H_0 sous l'action d'un faible champ alternatif H_1 : *en haut*: schéma du dédoublement du niveau énergétique originel E en deux sous-niveaux E_1 et E_2. La différence $E_2 - E_1$ correspond à l'absorption d'un quantum $h\nu$ lors du passage de l'électron du sous-niveau E_1 sur le sous-niveau E_2

Analysons ce problème plus en détail. Le phénomène, qu'il s'agisse d'un électron ou d'un noyau en rotation, est basé sur le fait que lorsqu'une charge électrique tourne autour d'un axe, en faisant apparaître un certain moment magnétique, et se trouve soumise à l'action d'un champ extérieur H_0 (fig. 36), le moment magnétique de la charge se met à tourner autour de la direction de ce champ (précession de Larmor). Appliquons un second champ magnétique H_1, inférieur à H_0, dont la direction se trouve dans le plan xy et qui tourne dans le même sens et à la même vitesse angulaire que celle à laquelle s'effectue la précession de notre aimant ; le vecteur moment magnétique de ce dernier devra changer de sens puisqu'il devra maintenant effectuer au cours d'une période un tour complet autour du vecteur H_0 et autour du vecteur H_1. Si la

vitesse angulaire de rotation du champ H_1 est différente de celle de la précession, l'effet décrit ne se produit pas, et la superposition du champ H_1 n'aura d'autre effet que de perturber faiblement le déplacement du vecteur moment magnétique. A égalité des vitesses angulaires, l'orientation du vecteur change brusquement et provoque une absorption d'énergie du fait que les deux orientations (dans le sens du champ et dans le sens opposé) du vecteur moment magnétique ne sont pas énergétiquement équivalentes. L'énergie est fournie par le champ H_1, de sorte que pour les fréquences de précession et de rotation du champ H_1 égales on doit observer une absorption d'énergie, une absorption par résonance.

Et que se passe-t-il en l'absence de champ H_1, lorsque la particule n'est soumise qu'à l'action du champ H_0? Dans ce cas les moments magnétiques se répartissent sur les deux niveaux énergétiques existants (correspondant aux deux orientations — dans le sens du champ et dans le sens contraire); la répartition des particules sur ces deux niveaux obéit à la loi de Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT}$$

où ΔE est la différence d'énergie entre deux niveaux.

Le niveau supérieur comportera moins de particules que le niveau inférieur. Lorsqu'on applique le champ H_1, celui-ci provoque le basculement des vecteurs moments magnétiques des particules, c.-à-d. leur passage d'un niveau à l'autre; or, puisque le niveau supérieur est moins peuplé que l'autre niveau, les transitions énergétiques vers le niveau supérieur seront plus fréquentes que les transitions en sens inverse et l'absorption d'énergie sera supérieure à l'émission.

Du point de vue de la mécanique quantique, les deux niveaux d'énergie représentent deux états réalisables, et les passages de l'un à l'autre sont tels que la fréquence du quantum d'énergie correspondant à une transition est égale au quotient de la différence d'énergie entre les niveaux ΔE par la constante de Planck:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

La différence d'énergie ΔE est proportionnelle au champ et peut être calculée au moyen de l'équation:

$$\Delta E = g\mu_B \cdot H_0$$

H_0 est le champ magnétique principal, μ_B le magnéton de Bohr (moment magnétique de l'électron), g le facteur Landé dont la valeur dépend de l'origine du moment magnétique de l'électron (si le moment est dû au spin de l'électron, g vaut 2,0023 *)). L'équa-

*) Dans le cas le plus simple, celui d'un atome ou d'un ion en phase gazeuse, la théorie fournit la valeur de g en fonction des nombres quantiques de l'atome: S (spin), L (orbital), J (total):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(équation de Landé)

tion de base de la théorie de la résonance paramagnétique électronique s'écrit donc:

$$h\nu = g\mu_B H_0$$

Il est facile de voir qu'en faisant varier H, nous arriverons à une valeur de H_0 telle que l'équation sera satisfaite; en pratique on fixe une valeur donnée de ν et on fait varier H jusqu'à l'apparition d'une absorption par résonance du champ magnétique haute fréquence. A ce moment l'équation devient identité et l'énergie du champ est consommée pour faire passer les électrons du niveau énergétique inférieur au niveau supérieur.

Toute énergie excédentaire est dispersée sous forme de chaleur dans le milieu ambiant, ce qui entraîne une intensification de l'agitation thermique des particules entourant les molécules excitées (« réseau »). Après suppression du champ l'état d'équilibre se rétablit aussitôt. Ce retour à l'état d'équilibre est désigné par le terme de relaxation spin-réseau. Lors de l'équipartition des moments des particules dans le champ H, un échange d'énergie se produit entre les particules, relaxation spin-spin.

Ces deux processus ne sont pas instantanés et le temps nécessaire à leur achèvement est le temps de relaxation (nous examinerons ce problème plus en détail pp. 155).

Les radiospectromètres, qui sont les instruments à l'aide desquels on relève les spectres de la R.P.E., sont conçus de telle façon que le champ magnétique variable que fournit l'énergie absorbée par le corps étudié possède une fréquence fixe (généralement 9 000 MHz). Le corps à analyser est disposé au sein du résonateur réglé sur la fréquence du générateur d'oscillations. Le résonateur est placé dans un champ magnétique dont l'intensité peut être réglée.

A l'aide d'un détecteur suivi d'un amplificateur et d'un dispositif d'enregistrement on obtient des courbes donnant l'absorption en fonction du champ appliqué H ; le maximum sur cette courbe (pointe sur la courbe) correspondant à une certaine valeur de H (champ de résonance) indique une forte absorption d'énergie due à la présence d'électrons célibataires.

La conception d'un certain « aimant » élémentaire se comportant d'une manière indépendante de son entourage est évidemment très approximative et ne peut servir que pour fixer les idées quant à la nature de la résonance paramagnétique électronique. En réalité, les spectres de la R.P.E. retracent toute une série de processus différents. Ainsi, si nous avons à faire à un ion dont le spin électronique résultant est supérieur à 1/2, le niveau énergétique initial sera scindé par l'application d'un champ magnétique en $(2S + 1)$ sous-niveaux. Si l'ion considéré n'éprouvait aucune interaction avec ses voisins, les intervalles entre ces sous-niveaux auraient été équidistants et ne donneraient lieu à l'apparition dans le spectre que

d'un seul maximum d'absorption aigu. Cependant les ions de l'entourage exercent une influence sur l'ion considéré et de ce fait les intervalles ΔE entre les niveaux deviennent inégaux et en conséquence à la place d'un seul maximum on en trouvera plusieurs (structure fine).

En général, les noyaux atomiques possèdent également un moment magnétique dont le champ, se superposant au champ extérieur, le renforce ou l'affaiblit, et c'est ce champ résultant qui agit sur l'électron. C'est la raison pour laquelle chacune des pointes d'absorption se scinde en plusieurs pointes (structure hyperfine).

Si le noyau est doué d'un spin I, il peut s'orienter de $2I + 1$ façons le long du champ H; donc l'interaction d'un électron avec un noyau fait apparaître dans le spectre $(2I + 1)$ raies de structure hyperfine et l'interaction avec n noyaux $n(2I + 1)$ raies. Ceci montre que l'étude des particularités de la structure hyperfine permet de se faire une idée du caractère des interactions des électrons avec un nombre plus ou moins important de noyaux et d'en tirer des conclusions quant à la constitution de la molécule.

Remarquons encore que les différentes combinaisons possibles des spins protoniques correspondent à des états différents et font donc apparaître des raies de structure hyperfine de différentes intensités. C'est pourquoi, lors du dépouillement des spectres de la R.P.E., on tient compte non seulement de la quantité de raies, mais aussi de leurs intensités. Pratiquement pour déterminer l'intensité, on mesure sur le diagramme l'aire embrassée pour la pointe du signal.

La structure hyperfine est due non seulement aux int'ractions magnétiques des noyaux et des électrons (du type dipôle-dipôle), mais encore à des interactions hyperfines dites de « contact » (qui sont isotropes), déterminées par l'action qu'exerce le noyau sur la partie du nuage électronique passant par la région où se trouve le noyau.

Lorsque nous avons affaire à des électrons p, la densité du nuage électronique dans la région occupée par le noyau est nulle, mais, lorsqu'il s'agit d'électrons s, il n'en est plus ainsi, et la densité de l'électron célibataire n'y est plus nulle. Ce type d'interaction du noyau et du nuage électronique donne naissance à une structure hyperfine qui est particulièrement marquée dans le cas des liquides.

Toutes ces données servent à résoudre nombre de problèmes intéressant les chimistes. La sensibilité de cette méthode est telle qu'elle permet de déceler dans le corps étudié des quantités d'électrons célibataires de l'ordre de 10^{12}-10^{13}. La résonance paramagnétique électronique joue un rôle particulièrement important dans l'étude des radicaux libres.

L'étude de la structure fine et hyperfine, la détermination du facteur Landé g, etc., ouvrent la voie à la précision de la structure électronique des radicaux libres, de la valeur du spin des noyaux, de l'état de valence des ions, etc.

11. La résonance magnétique nucléaire

Les noyaux atomiques possèdent un moment cinétique; le noyau portant une charge électrique de rotation est caractérisé par un moment magnétique. Ces deux moments, cinétique et magnétique, sont proportionnels l'un à l'autre de telle façon que le rapport du moment magnétique au moment cinétique est une grandeur caractéristique (γ) appelée *rapport gyromagnétique.*

Soumis à un champ magnétique extérieur, le moment magnétique du noyau subit un mouvement de précession autour de la direction du champ de la même manière que le fait un électron. La vitesse angulaire de cette précession dépend du rapport gyromagnétique et a pour valeur $\omega_0 = \gamma H_0 = 2\pi\nu_0$.

L'application d'un second champ magnétique même de faible intensité, dirigé perpendiculairement au premier champ H_0 et tournant à la même vitesse angulaire ω_0, fait changer l'orientation du moment magnétique du noyau et apparaître deux niveaux d'énergie distincts. Les noyaux doués d'un moment magnétique se comportent à la manière de petits aimants et on doit donc observer un dédoublement des niveaux et une absorption par résonance. Les moments magnétiques des noyaux sont faibles, et notablement plus faibles que celui de l'électron. Ce sont les noyaux d'hydrogène et de fluor qui possèdent les moments les plus importants et c'est pourquoi les recherches de la R.M.N. sont souvent consacrées à des corps composés renfermant ces deux éléments.

L'étude de la résonance magnétique nucléaire a permis d'obtenir des renseignements précieux concernant la constitution des molécules, les influences qu'exercent les uns sur les autres les atomes d'une molécule, l'action d'un solvant sur le soluté, etc. C'est sans conteste l'un des plus subtiles procédé d'étude des molécules.

Après application du champ l'équilibre ne s'établit qu'au bout d'un certain temps, durant lequel se produit un échange d'énergie entre les différentes particules ainsi qu'avec le milieu ambiant. Cet intervalle de temps est appelé *temps de relaxation.* Si l'on considère l'équilibre entre les particules douées d'un moment magnétique et les particules du milieu ambiant, on fera intervenir le *temps de relaxation spin-réseau* (T_1). Lorsqu'il s'agit de l'établissement de l'équilibre dans le système de noyaux porteurs d'un moment magnétique, on fait intervenir le *temps de relaxation spin-spin* (T_2). Dans le cas de corps solides, T_2 est notablement plus court que T_1. T_1 varie dans de larges limites de 10^{-4} à 10^4 s; il est à noter que T_1 est plus grand pour les gaz que pour les solides.

Pour effectuer des mesures de résonance, il est commode de maintenir constante la fréquence ν du champ alternatif et de faire varier progressivement le champ H_0. Lorsque les conditions de la résonance seront réalisées, une absorption d'énergie se manifestera qui sera enregistrée automatiquement par le spectromètre R.M.N.

Sur les bandes d'enregistrement le signal de R.M.N. se présente sous forme d'une pointe ondulée. La hauteur de la pointe est proportionnelle à l'absorption d'énergie, tandis que sa largeur (déterminée à mi-hauteur) est inversement proportionnelle au temps de relaxation; donc lorsque le temps de relaxation est court, on observe une raie large et dans le cas d'un temps de relaxation long, la raie est très étroite. La largeur du signal est déterminée par le temps de relaxation correspondant au processus dominant.

Dans l'étude des corps liquides, on observe nettement l'effet de blindage produit par les électrons sur le noyau. Lorsqu'on applique le champ H_0, l'effet d'interaction se manifeste à une fréquence ν donnée par la relation

$$\nu = \gamma \frac{H_0 (1-\sigma)}{2\pi} \cdot$$

où σ est une constante caractérisant l'effet de blindage. L'effet de blindage est fort important, car son existence montre que l'intensité des signaux de R.M.N. dépend non seulement de la nature des noyaux, mais également de leur « ambiance chimique ».

Si une molécule comporte plusieurs protons caractérisés par des effets de blindage différents, on observera plusieurs pointes à différentes fréquences de résonance. On pourrait maintenir constante l'intensité du champ continu et faire varier la fréquence du champ alternatif, le résultat serait exactement le même. (Les instruments modernes laissent toute latitude à l'expérimentateur d'user des deux procédés pour accéder à la résonance.) En pratique on compare la valeur de la fréquence de résonance des protons du corps étudié à celle du corps étalon. En qualité d'étalon, on utilise souvent le tétraméthylsilane (TMS). Par convention, la fréquence de résonance des protons de ce corps dissous dans du deutérochloroforme *) est adoptée comme zéro de mesure. La molécule de tétraméthylsilane renferme 12 protons rigoureusement identiques et de ce fait ce corps donne à la résonance une pointe unique de forte intensité; c'est cette pointe qui sert de zéro de mesure. La position du signal correspondant au corps étudié X sera indiquée dans ce système de mesure par la différence de fréquence ($\nu_X - \nu_{TMS}$) que l'on divise généralement par la fréquence de travail du spectromètre exprimée en mégahertz. Cette grandeur est appelée déplacement chimique σ; ainsi pour une fréquence de travail de 60 MHz on obtiendra:

$$\delta = \frac{\nu_X - \nu_{TMS}}{60}$$

On peut évidemment mesurer le déplacement chimique en faisant appel à d'autres étalons tels que l'eau ou la cyclohexane. Or, puisque la fréquence de résonance et l'intensité du champ sont proportion-

*) On utilise des composés du deutérium pour éliminer les signaux dus aux protons de l'eau dont l'intensité est trop forte.

nelles l'une à l'autre, il est commode d'exprimer le déplacement chimique sous la forme:

$$\delta = \frac{H_X - H_{ét}}{H_{ét}} \cdot 10^6 \text{ p.p.m.}$$

H_X et $H_{ét}$ sont les valeurs du champ correspondant au signal donné par le corps à étudier et le corps étalon (p.p.m. parts par million).

La figure 37 représente les déplacements chimiques déterminés par rapport à l'eau prise comme étalon. Les valeurs numériques

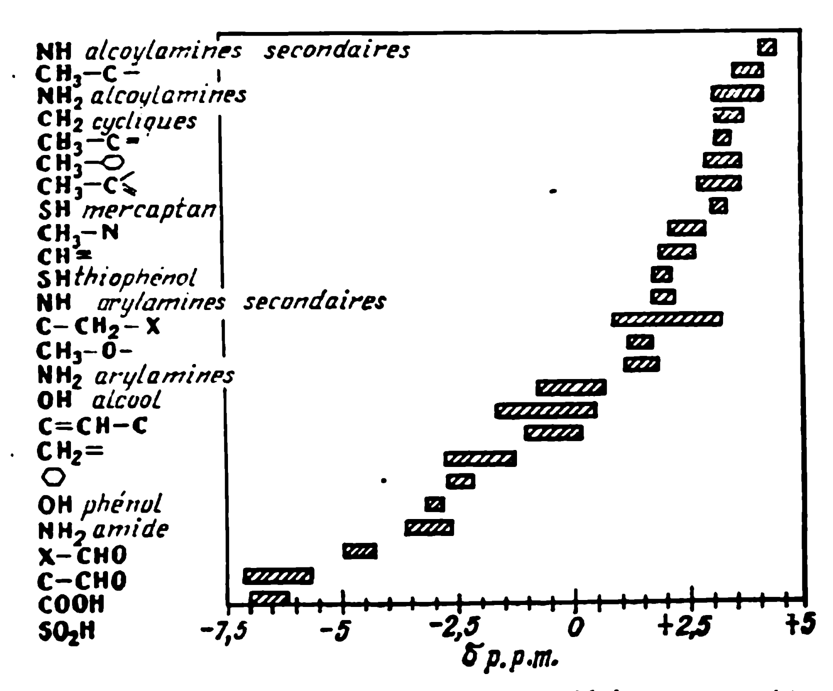


Fig. 37. Tableau représentant les valeurs des déplacements chimiques

portées sur la figure donnent une idée du déplacement de la fréquence du signal fourni par un proton de différents composés hydrogénés observé dans des entourages chimiques différents, donc appartenant à différents groupements atomiques. Ainsi, les protons du groupe $CH_3-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ sont caractérisés par un important déplacement positif et ceux du groupe $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CHO-$ par un déplacement négatif. Le chercheur observant dans le spectre du corps hydrogéné étudié un déplacement chimique d'une certaine valeur peut en déduire à quel groupement atomique appartiennent les protons et par là même préciser la formule structurale de la molécule.

La détermination de l'intensité des raies permettra de préciser le nombre de protons appartenant à différents groupements et donc le mode de répartition des atomes d'hydrogène dans la molécule.

Si, par exemple, on adjoint à une molécule AH un atome B qui établit une liaison hydrogène avec A, on fait varier l'état de la liaison A — H et le déplacement chimique du proton devra se modifier. C'est pour cette raison que la méthode de la R.M.N. fournit des résultats intéressants dans les problèmes concernant les liaisons hydrogène. Cette méthode permet, par exemple, de décider si le proton se trouve fixé sur l'un des atomes formant la liaison hydrogène, ou bien s'il effectue des transitions rapides de A vers B et *vice versa*. Dans ce dernier cas, les signaux correspondant aux groupes AH et HB se confondent.

Voyons maintenant la raison pour laquelle les protons appartenant au corps étudié fournissent un signal dont la fréquence est différente de celle du corps étalon. Cette différence qui est ce que l'on a convenu d'appeler le déplacement chimique est due à l'influence qu'exercent les électrons. En présence d'un champ magnétique les électrons se mettent à tourner dans un sens tel que le champ qui en résulte est dirigé en sens inverse du champ appliqué H. Les fluctuations de densité électronique dues aux différents entourages chimiques du proton considéré se manifestent par la valeur du champ de résonance.

Si, par exemple, un proton appartenant au groupe $—CH_3$ a pour voisin un atome d'oxygène, le glissement de la densité électronique vers l'atome d'oxygène (effet inductif) fera que la résonance protonique se manifestera dans un champ plus faible que dans le cas où l'atome voisin aurait été un atome de carbone. C'est ce que l'on observe dans les groupes $CH_3—O—$ et $CH_3—CH_2—$. Au sein du groupe $CH_3—O—$ les protons de $—CH_3$ se trouvent dans le champ d'action de l'oxygène qui réduit la densité électronique auprès des protons, tandis que dans le groupe $CH_3—CH_2—$ il n'y a pas d'effet analogue.

Le moment dipolaire du groupement qui exerce son influence sur le proton, de même que sa configuration (angles formés par les directions des liaisons) sont également des facteurs modifiant le déplacement chimique. L'existence de tous ces facteurs fait que l'effet de blindage dépend de la distance séparant le groupe considéré de la liaison à étudier. Dans certains cas, on doit tenir compte des forces de Van der Waals, ainsi que de la température et de la concentration réalisées lors des mesures.

C'est précisément grâce au fait que les valeurs des déplacements chimiques peuvent être rattachées à des groupements bien définis se trouvant dans un entourage donné que les expériences de la R.M.N. permettent de tirer des conclusions concernant non seulement la structure d'une molécule, mais aussi le caractère des liaisons interatomiques.

Lorsque les protons sont chimiquement équivalents, on n'observe aucune interaction de leurs spins. Les protons distincts (c.-à-d. se trouvant dans des entourages différents) interagissent de telle sorte que le signal de résonance se démultiplie. Dans le cas où un proton donné a pour voisins plusieurs groupes de protons équivalents

n_a, n_b, n_c, le signal devra se scinder en $(n_a + 1)$ $(n_b + 1)$ $(n_c + 1)$ raies.

Bhacca et Williams citent un exemple suggestif: le spectre du 1-brome-3-chloropropane ayant des pointes d'absorption caractéristiques (fig. 38).

Les protons du groupe $=CH_2$ lié au chlore se trouvent dans la zone d'action de l'atome de chlore et les électrons dérivent vers ce

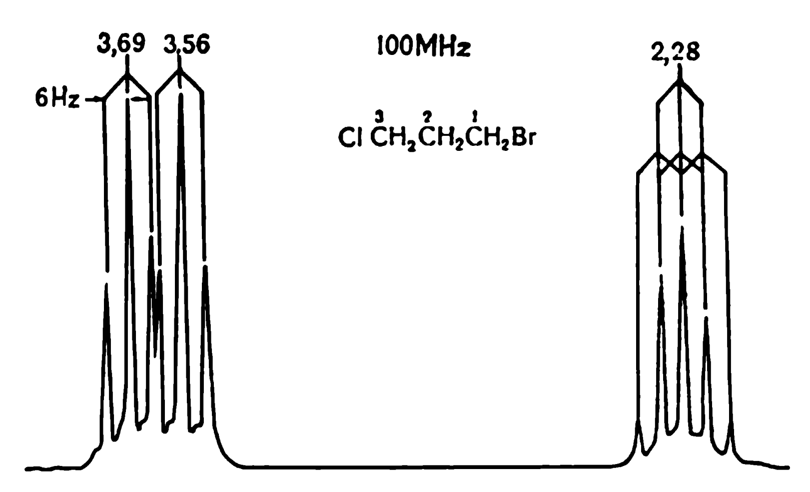


Fig. 38. Résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

dernier; le signal dû à ces protons apparaît en conséquence dans un champ faible. Les protons du groupe $=CH_2$ sont chimiquement équivalents et il n'y a donc pas d'interaction de leurs spins; mais une telle interaction doit avoir lieu avec les protons du groupe $=CH_2$ voisin; or, comme dans chacun des groupes $=CH_2$ il y a deux protons, cette interaction peut donner naissance à $(2 + 1)$ raies. On observe en effet dans le spectre R.M.N. de ce composé trois pointes (un triplet). Le centre du triplet correspond à la fréquence de 3,69 Hz. La théorie fournit le moyen de calculer l'intensité des différents pics. Les protons du groupe $=CH_2$ lié à un atome de brome font apparaître un triplet centré sur 3,56 Hz. Le groupe $=CH_2$ central possède deux voisins comportant chacun 2 protons équivalents; donc le signal dû aux protons de ces groupes doit comporter $(2 + 1)$ $(2 + 1) = 9$ raies. Les raies se recouvrent partiellement, de sorte que le spectre ne comporte que 5 raies centrées sur 2,28 Hz.

12. L'activité optique et la notion de stéréo-isomérie

Un grand nombre de corps sont capables de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. Pour bien comprendre la signification de ce phénomène et toute sa valeur pour la chimie, il importe de se rappeler le sens que l'on attribue en optique à la notion de « polarisation ».

La lumière est un phénomène oscillatoire, au cours duquel la valeur du vecteur champ électrique et celle du vecteur champ magnétique qui lui est perpendiculaire varient périodiquement. Lorsque le vecteur champ électrique oscille dans un plan donné, on dit que la lumière subit une polarisation rectiligne. D'ordinaire ce vecteur oscille dans plusieurs plans.

L'oscillation d'un vecteur dans un seul plan peut être considérée comme la résultante du mouvement de deux vecteurs. L'un de ces vecteurs tourne constamment dans le sens des aiguilles d'une

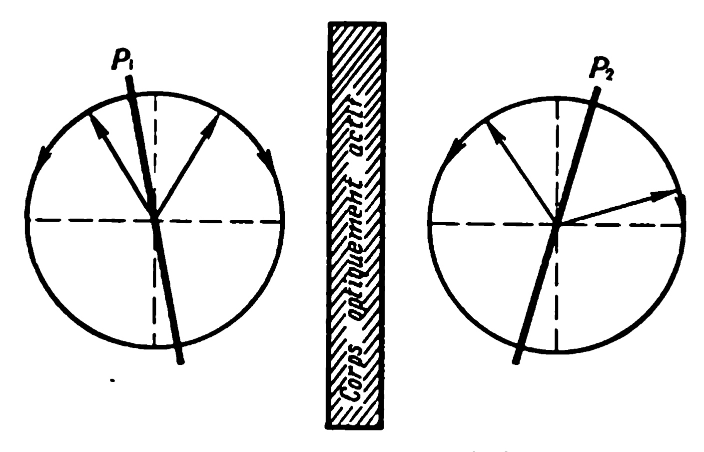


Fig. 39. Polarisation de la lumière

Dans un corps optiquement actif les vitesses de propagation de la lumière gauche et de la lumière droite polarisées circulairement sont différentes de sorte qu'à la sortie du corps (représenté par un rectangle hachuré) les rayons gauche et droit présentent une différence de phase et de ce fait le plan de polarisation subit une rotation. Le plan de polarisation initial est désigné P_1 et le plan de polarisation après traversée du corps est désigné P_2

montre et l'autre tourne en sens contraire. Un rayon est dirigé du plan de la figure vers le lecteur (fig. 39). En additionnant les vecteurs, nous constatons que la résultante est un vecteur situé dans le plan P_1 dont le module croît et décroît périodiquement. Un tel comportement est celui d'une *polarisation rectiligne* de la lumière. Les ondes composantes (lumière gauche et lumière droite) sont caractérisées par une polarisation circulaire. L'expérience montre que, pour certains corps dits *optiquement actifs*, les vitesses de propagation de la lumière gauche et de la lumière droite sont différentes. Une interprétation théorique du phénomène a été donnée par M. Born et V. Kuhn.

V. Kuhn considère un modèle de deux électrons attachés l'un à l'autre à une distance inférieure à la longueur des oscillations harmoniques dont ils sont animés. Le mouvement oscillatoire de ces électrons peut être décomposé en une oscillation symétrique et en une oscillation antisymétrique. Au cours des oscillations symétriques, les électrons se meuvent ensemble dans un sens donné le long des axes de coordonnées. Les oscillations antisymétriques sont caractérisées par le fait que lorsqu'un des électrons se meut dans le sens positif, l'autre se meut dans le sens négatif.

Considérons le cas où l'intervalle séparant les électrons est égal à un quart de longueur d'onde et que leur mouvement est antisymétrique (fig. 40). Il apparaît que ce modèle réagit différemment à l'action d'une onde droite et d'une onde gauche (ondes dont le vecteur champ électrique tourne à droite ou à gauche). L'onde se propage le long de l'axe des z et l'extrémité du vecteur décrit une spirale. L'onde droite favorise les mouvements des deux électrons,

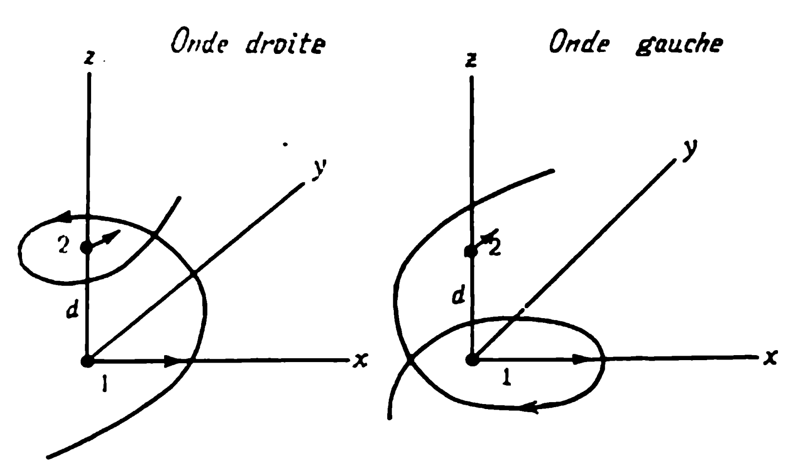


Fig. 40. Modèle de Kuhn:

à gauche: propagation d'une onde droite; *à droite*: propagation d'une onde gauche. Les électrons *1* et *2* sont liés entre eux et sont séparés par une distance d égale au quart d'onde. Les électrons oscillent de telle façon que le déplacement de l'électron *1* dans le sens positif de l'axe des x s'accompagne d'un déplacement de l'électron *2* dans le sens négatif de l'axe des y. Le champ électrique d'une onde droite provoque le déplacement des deux électrons dans le sens de leur trajectoire, tandis qu'une onde gauche déplace l'électron *2* dans un sens contraire au sens de sa trajectoire. Le travail mis en jeu par l'onde droite est différent de celui produit par l'onde gauche et donc les vitesses de propagation des ondes polarisées circulairement seront différentes. De ce fait on observe une rotation du plan de polarisation

tandis que l'onde gauche freine le mouvement du second électron et perd de l'énergie; ceci se répercute sur sa vitesse de propagation. Donc si les vitesses de propagation de la lumière droite et de la lumière gauche à travers un corps sont différentes, le nombre de rotations réalisées par ces deux vecteurs est également différent, et par conséquent après traversée d'une épaisseur donnée d'un corps optiquement actif ces vecteurs auront des phases différentes. Cela signifie que le plan de polarisation aura tourné et sera passé du plan P_1 au plan P_2 (voir fig. 41).

Le raisonnement de Kuhn ne signifie évidemment pas qu'un système constitué de deux atomes peut être optiquement actif. Afin que deux électrons puissent se mouvoir dans des directions données, il faut qu'ils se trouvent dans un entourage adéquat. Si le système comporte quatre atomes, on peut en disposer deux de telle façon qu'ils favoriseront le déplacement des deux autres électrons dans une direction convenable (fig. 41). Il en résulte que l'activité optique exige non seulement la présence d'électrons en état d'oscillation, mais encore un arrangement convenable de l'ensemble des atomes. L'activité optique est une propriété d'un ensemble

d'atomes et non la propriété de certains atomes. C'est la raison pour laquelle l'étude du pouvoir rotatoire fournit des données factuelles permettant de juger de l'action mutuelle des atomes d'une molécule.

L'angle formé par les plans de polarisation de la lumière incidente et de la lumière émergeant du milieu à étudier dépend de la nature du milieu, de la longueur d'onde, de la concentration de la substance et de la température. Aussi pour caractériser le pouvoir rotatoire α, on rapporte la valeur expérimentale de la rotation du plan de polarisation à une unité d'épaisseur de substance traversée et à une unité de concentration (g/ml). On appelle *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]$ l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière quand elle a traversé un tube de 10 cm de long contenant 1 g de substance par cm³. Si on désigne par C la concentration en grammes par 100 ml de solution, le pouvoir rotatoire spécifique sera :

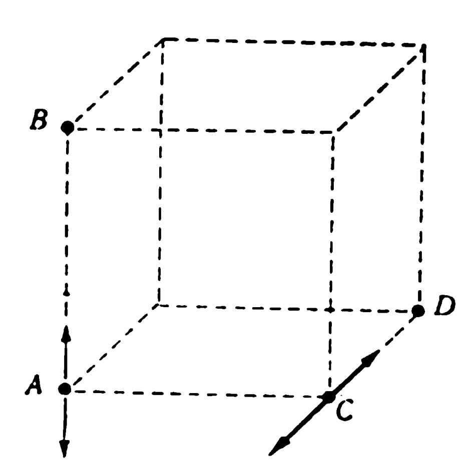


Fig. 41. Schéma d'une molécule optiquement active correspondant au modèle de Kuhn

L'oscillateur A peut osciller dans n'importe quelle direction, mais la présence de l'atome B rend la direction A — B privilégiée. L'atome D favorise la direction C — D pour les oscillations de l'oscillateur C. Le modèle de Kühn à deux électrons est donc applicable à une molécule tétratomique

$$[\alpha] = \alpha \frac{100}{Cl}$$

où α est le pouvoir rotatoire et l l'épaisseur de la couche de solution en décimètres. Pour un liquide pur :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

d étant la densité du liquide. En multipliant l'angle de rotation après traversée d'une épaisseur de 1 dm d'une solution renfermant 1 g/ml de corps optiquement actif par sa masse moléculaire, on obtient la rotation moléculaire

$$[M] = \frac{[\alpha]}{100} \cdot M$$

où $[M]$ est la rotation moléculaire et M la masse moléculaire. Puisque l'angle de rotation dépend de la longueur d'onde de la lumière et de la température, on utilise généralement la lumière jaune de Na (raie D d'une lampe au sodium) et on note la température de la solution lors des mesures; le symbole $[\alpha]^{18}_D$ indique que les mesures ont été effectuées en lumière de la raie $\widetilde{D}$ de Na à une température de 18 °C. Une rotation droite est affectée du signe plus ou de la lettre d et la rotation gauche, du signe moins ou de la lettre l.

La structure des molécules des corps actifs présente des particularités qui ont été mises en évidence par Van't Hoff et Le Bel (ce

dernier publia ses résultats deux mois après Van't Hoff). Les recherches de ces deux savants reposent sur l'idée que la molécule possède sa propre géométrie et sur les conceptions de A. Butlérov qui affirmait que les méthodes chimiques peuvent être utilisées pour découvrir la structure géométrique des molécules. En effet, les lois de la stéréochimie, déterminées par la structure spatiale des molécules, illustrent parfaitement la théorie de Butlérov et, d'autre part, c'est précisément dans ce domaine que les chimistes peuvent observer des indications nettes sur les interactions interatomiques au sein d'une molécule.

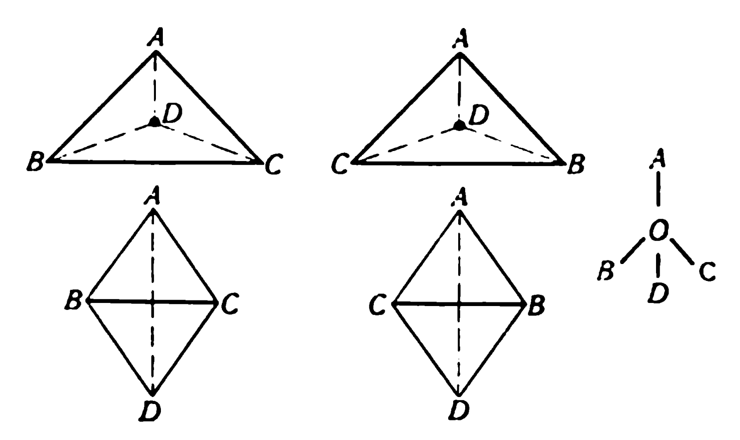


Fig. 42. Les deux tétraèdres sont entre eux comme l'objet et son image spéculaire et ne sont donc superposables

en bas: projections des tétraèdres; *tout à droite*: schéma d'une molécule, OABCD indiquant les directions des liaisons

Les progrès de la chimie organique s'accompagnaient d'un rapide développement de la stéréochimie; en 1874 on ne connaissait que 30 corps optiquement actifs, mais en 1904 on en dénombrait près de 1 000.

Les molécules d'un corps actif ne possèdent ni centre ni plan de symétrie. Un exemple d'une molécule optiquement active pourrait être donné par une molécule comportant un atome de carbone et quatre atomes ou groupes atomiques que nous désignerons par A, B, C et D (fig. 42). Il est évident qu'aucune rotation ne peut permettre de superposer deux figures dont l'une est l'image spéculaire de l'autre.

Les composés renfermant un atome de carbone lié à quatre groupes ou atomes différents sont appelés composés à carbone asymétrique, bien que l'asymétrie concerne non seulement l'atome de carbone, mais la molécule tout entière.

Deux composés ne se distinguant l'un de l'autre que par la disposition des groupes autour de l'atome asymétrique sont dits *énantiomorphes* ou *isomères optiques*. Toutes leurs propriétés, à l'exception de l'activité optique, sont identiques.

Afin de ne pas être obligé de représenter constamment la structure des molécules par des dessins en perspective, on a adopté une schéma-

tisation projective dans le plan, les formules projectives (E. Fisher). Dans ces formules projectives les substituants reliés par un trait horizontal à l'atome central sont situés en avant du plan de projection, et ceux écrits verticalement en arrière. Si la molécule de méthane était plane, on pourrait s'attendre à ce que les propriétés des dérivés obtenus par substitution d'un groupe R à deux atomes d'hydrogène soient différentes; les molécules

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ R-C-H \\ | \\ R \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ R-C-R \\ | \\ H \end{array}$$

seraient différentes. On ne connaît cependant aucun isomère de ce type parmi les dérivés du méthane (bien que l'isomérie d'un tel type soit connue sous le nom d'isomérie *cis-trans*). Au fond ceci tient à ce que les molécules de méthane et de ses dérivés possèdent une structure tétraédrique et non plane.

Les réactions chimiques procèdent en général de telle façon que les probabilités d'obtention d'isomères optiques gauche (lévogyre) et droit (dextrogyre) sont égales. Un mélange équimoléculaire de deux isomères optiques est appelé *mélange racémique* ou, plus simplement, *racémique*. On connaît des procédés permettant de dédoubler un racémique ainsi que des procédés de synthèse d'un isomère optique déterminé.

Le premier dédoublement d'un mélange racémique a été réalisé en 1848 par Pasteur à l'aide d'une pince. Il a remarqué que le tartrate double de sodium et d'ammonium (racémique des acides tartriques droit et gauche) forme des cristaux dont la symétrie est telle que les uns sont les images spéculaires des autres; Pasteur a réussi à séparer les cristaux droits et les cristaux gauches.

Lorsqu'une molécule comporte plusieurs atomes asymétriques, le nombre de stéréo-isomères peut être fort important. Il est possible que dans certains cas se produise une compensation réciproque des rotations lorsqu'un centre impose une rotation droite et un autre une rotation gauche. C'est le cas, par exemple, des molécules d'acide mésotartrique, où la circulation autour de l'un des atomes de carbone dans l'ordre H—COOH—OH s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre et autour de l'autre en sens inverse:

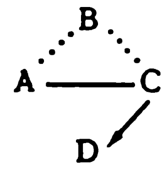
$$\begin{array}{ccc} HO & & OH \\ \diagdown & & \diagup \\ HOOC-C^{*} & - & C^{*}-COOH \\ \diagup & & \diagdown \\ H & & H \end{array}$$

On procéda à des études spéciales pour savoir s'il était permis d'additionner tout bonnement les pouvoirs rotatoires des différents centres asymétriques figurant dans une molécule complexe. On constata que dans le cas général une additivité pure et simple ne se manifeste pas, mais que le pouvoir rotatoire global est d'autant

plus proche de celui calculé par additivité que les centres asymétriques sont plus distants l'un de l'autre.

Le pouvoir rotatoire dépend dans une large mesure de la nature chimique du groupe déterminant l'asymétrie du centre. Les premières observations furent celles de L. Tchougaev qui constata que l'influence exercée par un substituant est d'autant plus marquée que le substituant est proche du centre asymétrique. Considérant les éthers de différents acides et les alcools (alcool amylique et menthol) il montra qu'il suffit d'intercaler entre le centre asymétrique et le phényle de substitution deux méthylènes pour supprimer totalement l'influence du phényle sur le pouvoir rotatoire.

David Brewster étudia l'influence de la polarisabilité des substituants sur la valeur et le signe du pouvoir rotatoire et établit que la structure asymétrique



assure une rotation droite du plan de polarisation à condition que la polarisabilité des substituants décroisse dans l'ordre $A >$ $> B > C > D$.

L'iode, le brome, le chlore, le cyanogène se caractérisent par une grande polarisabilité, tandis que OH, H et F ont des polarisabilités moins importantes. Les données expérimentales sur la polarisabilité permettent de classer les substituants et les éléments selon leurs polarisabilités (dans l'ordre décroissant):

$$I > Br > SH > Cl > CN > COOH > CH_3 >$$
$$> NH_2 > OH > H > F$$

Il est intéressant de noter que la différence infime entre les atomes d'hydrogène et de deutérium est déjà suffisante pour faire apparaître une asymétrie optique.

On réussit à préparer des composés du type $CHDRR_1$ et on constata qu'ils sont optiquement actifs. Le composé

$$\begin{array}{c} D \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

tourne le plan de polarisation à droite d'un angle $\alpha_D = 1{,}025$.

L'isomérie optique peut se manifester même dans des corps composés ne comportant aucun carbone asymétrique; dans ce cas

l'activité optique est due à l'asymétrie de constitution de la molécule elle-même. En qualité d'exemple on pourrait citer les molécules

$$\begin{matrix} a & & & & a \\ & \diagdown C=C=C \diagup & \\ b \diagup & & & & \diagdown b \end{matrix}$$

telles que qui sont des dérivés alléniques. Les molécules de ce type peuvent également assumer la configuration:

$$\begin{matrix} b & & & & a \\ & \diagdown C=C=C \diagup & \\ b \diagup & & & & \diagdown a \end{matrix}$$

Les études d'absorption de le lumière polarisée par la matière aboutirent à la découverte de l'*effet Cotton*. Une lumière à polarisation rectiligne est une superposition de deux ondes électromagnétiques qui sont chacune polarisées circulairement: l'une à droite et l'autre à gauche. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse une couche de corps actif, on observe souvent que non seulement ces deux ondes ont des vitesses de propagation différentes, mais aussi qu'elles sont absorbées différemment. Une différence de vitesse conduit à une différence de phase et à une rotation du plan de polarisation. Le vecteur champ électrique ne modifie que sa direction, mais reste de valeur constante, ou plus exactement les deux vecteurs gauche et droit varient également, de sorte que la lumière émergeante reste polarisée dans un plan. Mais lorsqu'une des ondes subit une plus forte absorption que l'autre, cela signifie que le vecteur caractérisant l'amplitude de l'onde est devenu plus court. L'addition de deux vecteurs d'inégales longueurs et tournant en sens inverse fournira non plus une ligne droite, mais une ellipse (fig. 43). On arrive alors à une polarisation dite *elliptique*. Dans de nombreux cas l'ellipticité est très faible et il est délicat de la mettre en évidence; même dans les régions du spectre où l'absorption de la lumière par les molécules est forte, elle se manifeste avec une grande netteté. Ce phénomène reçut le nom de *dichroïsme circulaire*.

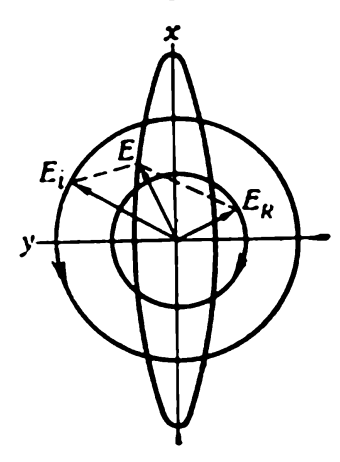


Fig. 43. Par addition de deux vecteurs égaux E_i et E_R on obtient le vecteur E. Lorsque les vecteurs E_i et E_R tournent en sens inverses, l'extrémité du vecteur E décrit une ellipse (selon A. Mochkovitch)

Si, faisant passer un faisceau lumineux à polarisation rectiligne à travers une couche de corps actif, on observe une rotation du plan de polarisation et un dichroïsme circulaire, on dit que cette substance manifeste l'effet Cotton. Les chimistes qui étudièrent la rotation du plan de polarisation utilisèrent constamment en

qualité de source lumineuse de leurs polarimètres la lumière jaune du sodium correspondant à la raie d'une longueur d'onde de 589 mμ. C. Djerassi, de Stanford, estime que l'utilisation de cette source lumineuse porte préjudice au développement de la stéréochimie, car, ce faisant, on n'accorde aucune attention à ce que l'angle de rotation est fonction de la longueur d'onde. Dans la majorité des cas étudiés par Drude et d'autres chercheurs, où le comportement du système est proche de l'idéal, la relation entre la rotation et la

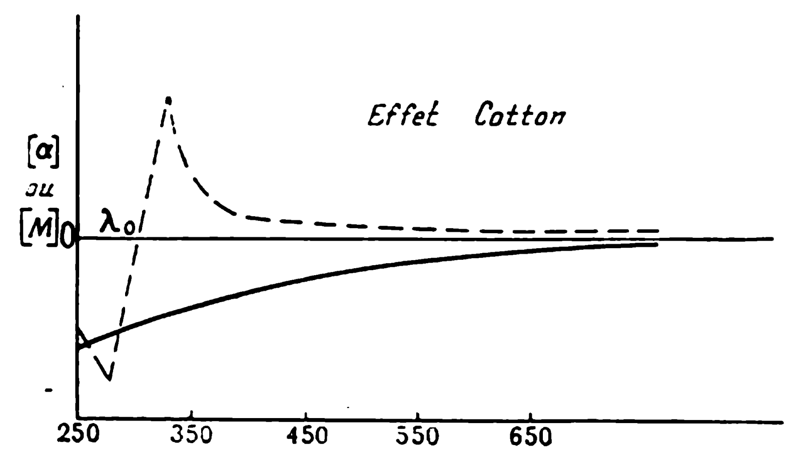


Fig. 44. Courbes de dispersion rotatoire normale et donnant lieu à l'effet Cotton (d'après Djerassi)

Par « dispersion rotatoire » on entend que la rotation du plan de polarisation est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente

longueur d'onde se traduit par une courbe continue indiquant que la polarisation moléculaire $[M]$ est d'autant plus faible que la longueur d'onde est plus grande (hors de la région où se situe la bande d'absorption active) ;

$$[M] = k\lambda^2 - \lambda_0^2$$

où λ_0 est la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption et k une constante. Lorsque se manifeste l'effet Cotton, cette courbe accuse un maximum ; la figure 44 représente un effet positif, mais il peut tout aussi bien être négatif.

L'effet Cotton qui caractérise un certain groupement atomique varie en fonction de l'entourage chimique de ce groupement et peut donc fournir des précisions sur des particularités structurales des molécules de composés analogues. Actuellement, on utilise des instruments d'étude spécialement conçus pour ces recherches, des spectropolarimètres, et les études de la dispersion rotatoire permirent d'obtenir des résultats fort intéressants, notamment dans l'étude des stéroïdes.

Nombre de discussions surgirent lorsqu'on chercha à définir un procédé de notation des isomères optiques, car en stéréochimie le problème de la notation des particularités structurales et de la

disposition spatiale des groupes et atomes constituants est des plus ardus. Ainsi, les lettres *l* et *d* furent utilisées non seulement pour désigner une rotation gauche (lévogyre) et une rotation droite (dextrogyre), mais également pour marquer l'origine des corps composés considérés à partir d'un composé initial pris comme point de décompte.

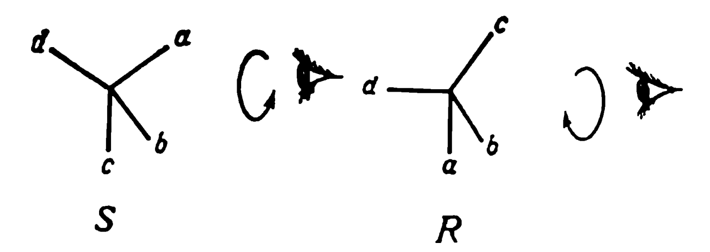


Fig. 45. Configurations *R* et *S*
Le substituant *b* est en avant du plan de la figure

Dans le système de notation proposé par P. Cahn, K. Ingold et V. Prelogue, on s'efforce de classer tous les substituants entourant l'atome asymétrique d'après un critère de « majorité ». La majorité se détermine par convention en tenant compte du numéro atomique:

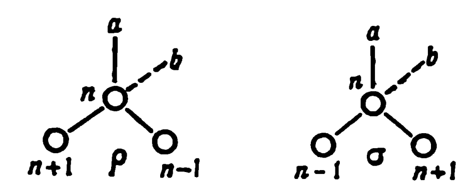


Fig. 46. Configurations ρ et σ (selon A. Térentiev)

plus le nombre est grand, plus l'atome est « important ». Lorsque dans l'entourage du centre asymétrique on trouve deux atomes de même numéro atomique, on doit prendre en considération les atomes de la deuxième « couche », les atomes à liaison double étant pris pour deux atomes. Après avoir fixé de cette façon arbitraire un ordre de « majorité », on dresse le tétraèdre *C* (*abcd*) de telle sorte que le substituant mineur occupe le sommet le plus éloigné du lecteur. Les autres substituants se placent dans l'ordre défini: dans le sens des aiguilles d'une montre ou dans le sens contraire. La configuration qui apparaît dans le premier cas est appelée configuration *R*, et celle qui est obtenue dans le deuxième cas configuration *S* (fig. 45).

Actuellement on dispose de méthodes permettant de déterminer la configuration absolue des molécules, c.-à-d. de créer leurs modèles reproduisant la disposition spatiale réelle des atomes. Les indices *R* et *S* concernent ces configurations absolues. A. Térentiev utilise les indices ρ et σ qui se distinguent par les particularités suivantes.

Soit une chaîne d'atomes, dans laquelle l'atome asymétrique occupe le rang n:

$$
\begin{array}{c}
\quad a \\
\quad / \\
(n-1)-n-(n+1) \\
\quad \backslash \\
\quad b
\end{array}
$$

Deux de ses valences qui sont libres sont occupées par deux atomes différents a et b. Un observateur imaginaire se plaçant sur l'atome n observe l'angle formé par les liaisons établies par cet atome avec les atomes $(n - 1)$ et $(n + 1)$. S'il voit l'atome $(n - 1)$ à sa gauche, on désigne cette configuration par la lettre ρ, et s'il le voit à sa droite, par la lettre σ (fig. 46). Ce système, qui comporte différentes autres conventions que nous omettrons de signaler, est commode et permet de se faire une idée nette de la configuration des molécules.

Chapitre IV

LES LOIS GÉNÉRALES RÉGISSANT LES COLLECTIVITÉS DE PARTICULES. FONDEMENTS DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons passé en revue les lois régissant le comportement des atomes et des molécules. Nous avons vu que pour décrire le mouvement d'un atome dans l'espace libre, il suffisait d'appliquer les lois de la mécanique classique; pour décrire les mouvements des particules au sein de l'atome, il nous a été nécessaire de faire appel à des notions qui constituent les fondements de la mécanique quantique. Dans le cadre de la mécanique quantique, la description d'un électron faisant partie d'un atome ou la description de la nature et des propriétés des liaisons chimiques exigent que l'on introduise la notion de probabilité, ces probabilités apparaissent sous la forme de fonctions d'onde; cela tient à ce que le dualisme « onde-particule » est une propriété fondamentale de toute particule élémentaire.

Peut-on affirmer qu'une grande collectivité de particules, un litre de gaz par exemple, existant dans les conditions normales de température et de pression sera régie par les mêmes lois que celles qui décrivent le comportement d'une seule particule, et que connaissant les lois de la mécanique classique ou quantique, on pourrait prédéterminer le comportement de cette collectivité dans des conditions arbitraires?

Si on arrivait à suivre le comportement de chacune des particules de gaz, on aurait pu démontrer que les lois de la mécanique classique restent valables et de même, tenant compte du comportement des électrons au sein des atomes, on aurait pu démontrer que les lois de la mécanique quantique restent, elles aussi, valables. Et cependant, les lois décrivant le comportement d'une collectivité de particules sont très spécifiques et se distinguent qualitativement des lois décrivant le comportement d'une particule isolée. Ce chapitre est précisément consacré à l'étude de ces lois spécifiques.

Nous appellerons *collectivité de particules* tout corps gazeux, liquide ou solide, autrement dit tout système comportant un très grand nombre de particules. La science qui établit les lois générales des états stables, c.-à-d. des états d'équilibre, de ces systèmes est

la *thermodynamique*. Il importe de souligner que bien que la thermodynamique classique soit consacrée à l'étude des propriétés macroscopiques des états d'équilibre de systèmes comportant un grand nombre de particules, elle ne concerne nullement l'étude des propriétés des particules elles-mêmes et ne se préoccupe même pas de savoir si ces particules existent réellement ; la thermodynamique n'établit aucun « modèle » des systèmes étudiés et se distingue de ce point de vue de la physique statistique qui, elle, fait usage de modèles.

Parmi les nombreux problèmes que traite la thermodynamique certains présentent un intérêt fondamental pour les chimistes. La thermodynamique permet de prédéterminer la possibilité d'évolution des réactions lorsqu'on connaît l'état dans lequel se trouvent les corps initiaux et les produits de la réaction ainsi que certaines propriétés de ces corps. Les méthodes développées par la thermodynamique permettent également de procéder au calcul des constantes d'équilibre des réactions et de prédéterminer ainsi la quantité de produits que l'on pourra obtenir lorsque le système réagissant sera parvenu à l'état d'équilibre chimique.

Les réactions chimiques ne servent pas seulement pour obtenir de nouveaux produits. La seconde tâche de la chimie est l'utilisation de l'énergie chimique mise en jeu dans les réactions; il importe d'établir quelle est la quantité d'énergie que peut fournir une réaction donnée et sous quelle forme cette énergie peut être obtenue.

Les méthodes de la thermodynamique permettent de calculer le travail maximum qui peut être produit par une réaction chimique, l'énergie électrique pouvant, par exemple, être fournie par un élément galvanique. En outre, la thermodynamique établit un lien entre la constante d'équilibre d'une réaction et le travail qu'elle peut fournir; on peut, par exemple, connaissant la force électromotrice d'un élément galvanique, déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction correspondante, et inversement, connaissant la constante d'équilibre d'une réaction donnée, on peut prédéterminer le travail qui sera fourni par un élément galvanique utilisant cette réaction.

Un des problèmes parmi les plus passionnants de l'énergétique moderne est sans conteste le problème des piles à combustion, autrement dit des éléments galvaniques qui restituent l'énergie dégagée lors de l'oxydation d'un combustible non sous forme de chaleur, mais sous forme d'énergie électrique. La forme électrique d'énergie est particulièrement précieuse par les possibilités de son utilisation pratique. Actuellement, ce problème est sur le point d'être résolu et son importance pour l'énergétique des années à venir ne peut être mise en doute.

Il est donc tout indiqué de ne pas ménager sa peine pour étudier consciencieusement la terminologie, les lois et les méthodes de cette science. Il en résultera non seulement un bagage utile pour traiter nombre de problèmes scientifiques, mais également un gain

de temps que les chercheurs et les enseignants risqueraient de perdre en s'engageant dans une voie condamnée d'avance.

La mécanique a à faire à des corps dont les dimensions par rapport au système étudié n'ont aucune importance pour le chercheur. La thermodynamique, elle, étudie des systèmes constitués par un grand nombre de particules dont les dimensions sont, en règle générale, petites devant les dimensions des systèmes envisagés. Ce sont, par exemple, les molécules de gaz, de liquide ou de solide, qui subissent des transformations d'état ou de composition, mais dont le nombre est toujours très grand *).

La très grande généralité des idées appliquées à l'étude d'ensembles de particules fit qu'aux débuts du développement de la thermodynamique on estimait que la notion même de particule était superflue; ainsi, W. Ostwald estimait qu'il était inutile de faire intervenir les notions d'atome et de molécule, puisque la généralité des lois de la thermodynamique devait suffire pour expliquer tous les phénomènes naturels. Ce point de vue était erroné, car la notion d'atome et de molécule non seulement contribua à approfondir la thermodynamique classique, mais servit aussi de fondement à une nouvelle branche de cette science, la *thermodynamique statistique*. La signification physique des conceptions de la thermodynamique statistique est en général beaucoup plus évidente que celle des conceptions de la *thermodynamique classique*.

2. Les lois fondamentales de la thermodynamique

Une nouvelle grandeur qui s'impose dès que l'on commence à étudier la thermodynamique est la *température*. La mécanique ne sait que faire de cette notion.La notion de température fut introduite pour pouvoir caractériser les possibilités d'un échange de chaleur. Si un corps A mis en contact avec un corps B lui cède de la chaleur, on dit que le corps A possède une température plus élevée que le corps B.

D'autre part, si lors de cette mise en contact de deux corps, on n'observe aucun échange de chaleur, on doit en conclure que les deux corps sont à la même température. Si le corps A se trouve en équilibre thermique avec les corps B et C, ils sont alors tous à la même température; si ces corps se touchent, il n'y aura pas échange de chaleur.

On admet en outre que tout système composé de corps quelconques atteint au bout d'un certain temps un état tel que toute variation d'état ultérieure est exclue, autrement dit que le système aboutit

*) Lorsqu'on dit, un «nombre très grand», on entend par là un nombre de l'ordre du nombre d'Avogadro ou des centaines et des milliers de fois plus petit. Ce terme manque donc de précision, mais une étude plus poussée de la thermodynamique et de ses procédés de calcul statistique permettra de fixer les limites entre lesquelles les données de cette science seront parfaitement valables.

à un état d'équilibre. Le système ne peut alors spontanément modifier son état.

Nous ne possédons en vérité aucune preuve de cette dernière affirmation. C'est pourquoi cette affirmation de l'existence d'un état d'équilibre stable porte le nom de *postulat de la thermodynamique* (postulat initial).

Un autre postulat connu comme le *premier principe* est la *loi de la conservation de l'énergie.* Cette loi affirme que l'énergie ne peut être ni produite à partir de rien, ni détruite. Cette loi recèle une particularité qu'il importe de bien remarquer. Communiquons à un système une certaine quantité de chaleur Q (nous compterons comme positive la chaleur communiquée au système). Une partie de cette chaleur peut être utilisée pour produire un travail δA. Supposons, par exemple, que ce travail soit celui produit par la dilatation d'un gaz. La partie restante est emmagasinée dans le système et sert à modifier d'une certaine façon son état ; il ne nous importe pas de savoir pour le moment de quelle façon l'état du système s'est trouvé modifié ; que ce soit dû à une vitesse accrue du mouvement des molécules ou à une transition des électrons sur des niveaux d'énergie plus élevés, ce sont des questions que la thermodynamique n'a pas à envisager. En vertu de la loi de la conservation de l'énergie, nous pouvons écrire :

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

dU représente la variation d'une grandeur que l'on appelle *énergie interne* ; on considère comme positif son accroissement, ainsi que le travail δA produit par le système.

Admettons maintenant qu'à la suite de toute une série de transformations le système ait produit un travail équivalent à la quantité de chaleur qui lui a été fournie. Dans ce cas, selon nos affirmations, le système se trouve ramené à son état initial et la variation de son énergie interne est donc nulle.

On peut en conclure que la variation de l'énergie interne ne dépend pas de la voie suivant laquelle évolue le processus, et se trouve déterminée uniquement par l'état initial et l'état final. En effet, si suivant une voie 1 la variation de l'énergie interne a été ΔU_1 et si suivant une voie 2 elle a été ΔU_2, il vient que $\Delta U_1 = \Delta U_2$.

Les grandeurs qui ne dépendent que de l'état d'un système, mais sont indépendantes de la voie empruntée pour aboutir à cet état, sont appelées *fonctions d'état.* L'énergie interne est la fonction d'état la plus importante. En fait, le premier principe consiste à énoncer qu'il existe une fonction d'état, l'énergie interne, qui est reliée au travail produit et à la chaleur gagnée par la relation ci-dessus. On peut présenter des arguments mathématiques démontrant que cette fonction est bien une fonction d'état.

Posons que l'énergie interne dépend de deux paramètres x et y : $U = f(x, y)$; sa variation sera donnée alors par

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = M\,dx + N\,dy$$

avec

$$M = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad N = \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x;$$

il vient :

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial x\, \partial y},$$

puisque la valeur de la dérivée seconde ne dépend pas de l'ordre des dérivations. Cette équation constitue la preuve de ce que dU est une différentielle totale, c.-à-d. de ce que $\int_1^2 dU = \Delta U$ ne dépend pas de la voie empruntée pour produire le changement d'état.

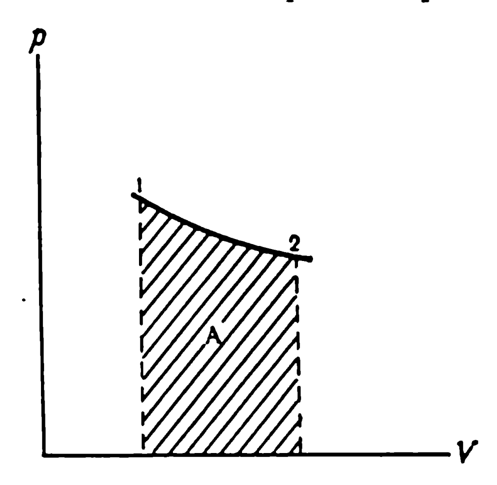


Fig. 47. Le travail fourni par un processus est mesuré par l'aire A

Le travail, lui, n'est pas une fonction d'état, ainsi que l'on peut s'en rendre compte en examinant la figure 47. Le travail est mesuré par l'aire A qui, elle, dépend évidemment de l'allure de la courbe *1-2*, c.-à-d. du chemin suivi pour aller de l'état *1* à l'état *2*.

La chaleur non plus n'est pas une fonction d'état, puisqu'elle est liée au travail produit. Pour bien marquer ce fait, on utilise, à la place du symbole usuel des différentielles d, le symbole δ.

Nous conviendrons d'appeler *effet thermique* la quantité de chaleur dégagée au cours d'une réaction chimique rapportée à des conditions bien déterminées; d'habitude on rapporte l'effet thermique à la température ambiante (25 °C) et à une pression de 1 atm.

Lorsqu'il s'agit de la chaleur de formation, on considère la réaction où les produits initiaux sont constitués de composants élémentaires pris dans leur forme d'existence la plus stable et on rapporte cet effet thermique à la production d'une mole de produit. Il importe de spécifier toujours l'état d'aggrégation du produit obtenu. Ainsi, la chaleur de formation de l'eau sous forme de vapeur

est égale à 57,8 kcal; on doit donc écrire l'équation thermochimique de la formation de l'eau de la manière suivante:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(vap)} + 57{,}8 \cdot 2 \text{ kcal}$$

ou encore

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(vap)} + 57{,}8 \text{ kcal.}$$

Dans les calculs thermochimiques on affecte d'un signe positif la quantité de chaleur dégagée dans les réactions, tandis que dans les calculs thermodynamiques, la quantité de chaleur perdue (dégagée) par le système est affectée d'un signe négatif. Lorsqu'on dresse des tableaux de référence des chaleurs de formation, on doit admettre que les chaleurs de formation des corps simples sont nulles (bien qu'en fait la formation d'une molécule H_2 à partir d'atomes d'hydrogène donne lieu à un important dégagement de chaleur). Le lecteur ne devra donc pas s'étonner de trouver dans les tableaux que la chaleur de formation de molécules H_2, O_2, N_2, etc., est posée égale à zéro. C'est une convention arbitraire admise pour faciliter les calculs, car il n'arrive que rarement d'avoir à faire à des molécules H_2 ou N_2 dissociées.

Posons qu'à un instant zéro le système considéré se caractérise par l'énergie interne U_1, le volume V_1 et la pression p. Puis le système passe à un autre état sous pression p constante. Dans ce nouvel état, l'énergie interne sera U_2 et le volume V_2. L'effet thermique correspondant à ce changement d'état du système sera, en vertu du premier principe:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1),$$

l'indice p marque le processus qui s'effectue à pression constante. Cette équation s'interprète comme suit: la quantité de chaleur dégagée (ou absorbée) au cours d'un processus, tel qu'une réaction chimique, est égale à la variation de l'énergie interne du système plus le travail reçu de l'extérieur (travail de dilatation d'un gaz depuis un volume V_1 jusqu'à un volume V_2 sous pression constante) *). En regroupant les termes de cette équation, il vient:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1),$$

ce qui montre que l'effet thermique est égal à la différence des valeurs qu'une fonction $(U + pV)$ possède à l'état initial et à l'état final.

La fonction $(U + pV) \equiv H$ est appelée *enthalpie*. A $p = \text{const}$, sa variation est égale à l'effet thermique du processus. L'enthalpie est une fonction d'état et dH est une différentielle totale.

La variation d'enthalpie est égale à l'effet thermochimique d'une réaction changé de signe (à $p = \text{const}$):

$$\Delta H = -Qp.$$

---

*) On suppose que le système ne produit que le travail de dilatation d'un gaz.

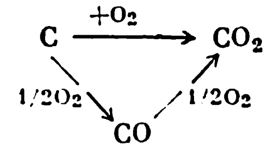
Si donc dans un calcul thermochimique on trouve que la variation d'enthalpie d'une réaction est négative, cela signifiera qu'au point de vue thermochimique la réaction se déroule avec un dégagement de chaleur. Dans les tableaux de référence thermochimiques nous trouvons les valeurs d'une « enthalpie standard », qui correspondent à la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de corps composé à partir de corps simples dans les conditions standard indiquées ci-dessus.

Remarquons que la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température représente la capacité thermique du système à pression constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)=C_p.$$

Le premier principe de la thermodynamique permet de traiter nombre de problèmes chimiques importants. Considérons quelques exemples de calculs.

Problème nº 1. Déterminer, connaissant le schéma d'une réaction, son effet thermique. Soit la réaction suivante:



et on cherche à obtenir Q_{C-CO_2}.

Posons que la réaction se produit à p = const ou à V = const. Dans ces conditions, la chaleur δQ possèdera les propriétés d'une différentielle totale et sa valeur sera donc indépendante du chemin suivi; on est donc en droit d'écrire:

$$Q_{C\to CO_2}=Q_{C\to CO}+Q_{CO\to CO_2}.$$

Il est évident que connaissant les valeurs de deux effets thermiques, il est facile de calculer le troisième. Ceci est l'expression de la fameuse loi de Hess.

Problème nº 2. Etablir comment l'effet thermique d'une réaction varie avec la température. L'effet thermique est égal à la variation d'enthalpie $\Delta H \cdot \Delta H = H_B - H_A$. En dérivant par rapport à la température, on obtient la relation de Kirchhoff:

$$\frac{d\Delta H}{dT}=\frac{dH_B}{dT}-\frac{dH_A}{dT}=C_B-C_A.$$

C_B et C_A sont les capacités thermiques à pression constante. On peut donc écrire:

$$\int d\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1=\int (C_B-C_A)\,dT,$$

ce qui montre que l'on peut calculer la différence des enthalpies d'une réaction réalisée aux températures T_2 et T_1, si on connaît

la variation en fonction de la température des capacités thermiques des corps réagissants et des produits de la réaction. Or, comme le calcul théorique de la variation des capacités thermiques en fonction de la température est un problème des plus ardus, on utilise alors la formule d'approximation suivante:

$$C = a_0 + bT + cT_2 + \ldots$$

Les coefficients a_0, b et c sont déterminés par l'expérience pour un intervalle de température convenable. Donc, pour calculer l'effet thermique ΔH d'une réaction, il suffit de connaître sa valeur à une température quelconque ainsi que les valeurs de C_A et C_B dans l'intervalle de température considéré.

Le calcul des effets thermiques des réactions représente un vaste champ de recherches thermochimiques, et les données factuelles obtenues permettent de se faire une idée de la valeur énergétique de différentes réactions, de leur mécanisme interne de déroulement, des possibilités d'en contrôler la cinétique, etc.

En pratique, la mesure des effets thermiques s'effectue à l'aide de calorimètres. Les calorimètres conçus par A. Tian, E. Calvet et A. Prat sont particulièrement intéressants; dans ces instruments l'échauffement de la chambre calorimétrique est compensé par un dispositif faisant usage de l'effet Peltier, de sorte que la réaction se produit à une température pratiquement constante. En utilisant les microcalorimètres, Calvet et Prat ont réussi, par exemple, à mesurer la chaleur dégagée par une colonie de bactéries, par la germination des graines, par un ver de terre, à mettre en évidence l'influence de préparations médicinales et toxiques sur la thermogenèse de différents processus, etc.

Les mesures peuvent être poursuivies d'une manière ininterrompue pendant de longues périodes atteignant plusieurs mois, ce qui fournit des résultats fort curieux. On constate, par exemple, qu'un gramme de matières constituant les bactéries peut dégager jusqu'à 400 cal/h, un gramme du corps d'un cafard en fournit 50 cal/h et un gramme du corps d'un escargot n'en dégage que 0,5 cal/h. On voit ainsi que les plus petits organismes pour lesquels le rapport de la surface du corps à sa masse est important, libèrent le plus de chaleur. Il est très instructif de comparer les quantités de chaleur dégagées par les organismes vivants avec celles provenant de la matière inerte. Ainsi, un gramme de matières constituant le corps humain fournit 10 000 fois plus de chaleur qu'un gramme de matière solaire. Une mouche du vinaigre dégage en vol par unité de temps autant d'énergie qu'une automobile lancée à pleine vitesse, et les bactéries dépensent autant d'énergie qu'un avion à réaction (bien entendu, le tout est rapporté à des masses égales). Ces données font ressortir l'extraordinaire puissance des processus de synthèse se produisant dans les systèmes vivants et les remarquables réserves énergétiques des organismes vivants (Calvet et Prat).

Passons maintenant à l'étude d'une autre loi fondamentale de la nature que l'on appelle *deuxième principe de la thermodynamique.* L'application de cette loi permet de prédéterminer le sens d'évolution des processus se déroulant dans les systèmes thermodynamiques.

Mais avant de nous attaquer au problème de la prédétermination du sens d'évolution des processus, nous devons faire encore une remarque au sujet du travail accompagnant un processus. On peut conduire, par exemple, la dilatation d'un gaz ou une réaction chimique de telle façon qu'elles ne produiront aucun travail. On peut laisser s'échapper le gaz contenu dans un ballon tout simplement dans l'air. Le volume du gaz lors de la détente s'accroît, mais aucun travail utile ne sera accompli.

La réaction chimique de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique réalisée dans un élément galvanique fournit de l'énergie récupérable, mais lorsque la même opération a lieu tout simplement dans une éprouvette, il n'y a aucun travail mis en jeu.

Il faut donc préciser de quel travail il s'agit lorsque nous additionnons les travaux élémentaires $\Delta V \cdot p$ et calculons l'intégrale

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

dont la valeur exprime la dilatation d'une mole de gaz de V_1 à V_2 à température constante. La grandeur $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ représente ce qu'il est convenu d'appeler travail d'une transformation réversible. A tout moment la force qu'exerce le gaz comprimé dans le ballon sur le piston est égale à la force de pesanteur du piston (fig. 48).

Si nous réduisons la pression de Δp, en allégeant, par exemple, le piston d'un certain poids, le piston se mettra en mouvement vers le haut. Pour maintenir constante la température du gaz, nous devrons lui fournir de la chaleur dont une partie sera transformée en travail utilisé pour faire monter le piston. Pour calculer ce travail, nous devrons multiplier la pression effective $p - \Delta p$ par l'aire S de la face du piston sur laquelle s'exerce cette pression, et par le chemin h que parcourt le piston lorsque le volume du gaz augmente de V_1 à V_2:

$$A = (p - \Delta p)\, Sh.$$

Il est évident que le travail produit sera d'autant plus grand que Δp sera petit. Dans le cas où le gaz se détend dans le vide, $p - \Delta p = 0$ et $A = 0$, aucun travail n'est mis en jeu, et, d'autre part, lorsque Δp tend vers zéro, A tend vers $pSh = p\Delta V$. On conçoit que c'est bien le travail maximum. On peut donc affirmer qu'à la limite où le travail de dilatation tend vers le travail maximum, la dilatation du gaz devient telle que le gaz passe par une série d'états d'équilibre et le mouvement du piston devient infiniment lent. Il va de soi que si on surcharge le piston, on accroît la pression

extérieure de Δp, et le processus évolue en sens inverse en présentant une succession des mêmes états intermédiaires que dans le cas de la dilatation. Un tel processus est appelé transformation *réversible*. C'est donc un processus auquel on peut faire rebrousser chemin sans aucune compensation. Qu'entend-on par compensation? Posons que le gaz se dilate de V_1 jusqu'à V_2 librement, sans effectuer de travail. Si nous voulons le faire revenir à l'état initial, nous devrons le comprimer de V_2 jusqu'à V_1 et pour ce faire nous devrons dépenser un travail et obtenir du gaz une certaine quantité de chaleur que nous transférerons vers un réfrigérant. C'est précisément la compensation dont il est question. Dans le processus direct nous n'avons produit aucun travail et dans le processus inverse nous avons été contraints d'en dépenser en le transformant en chaleur. Au cas où les deux processus auraient été réversibles, nous aurions obtenu lors de la dilatation un travail égal à $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ par mole de gaz et nous en aurions dépensé $RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ lors de la compression; dans ce cas, il n'y aurait aucune compensation.

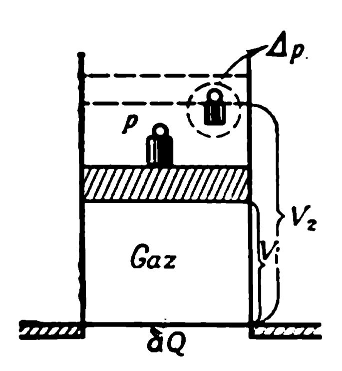


Fig. 48. Le gaz recevant de l'énergie d'un réservoir de chaleur se dilate et produit du travail

Une transformation parfaitement réversible est une fiction, c'est un cas limite de tous les processus réels. En fait, tous les processus sont plus ou moins irréversibles. Ils sont tous caractérisés par une propriété remarquable: ils peuvent évoluer spontanément. Un corps chaud se refroidit de lui-même en cédant la chaleur à un corps plus froid, un gaz comprimé se détend spontanément, etc. Cela ne signifie naturellement pas qu'on ne peut réaliser la dilatation d'un gaz d'une façon réversible (en pratique, d'une façon presque réversible), mais lorsqu'une dilatation se produit spontanément, elle s'effectue irréversiblement et exige donc une compensation pour regagner l'état initial.

Après toutes ces considérations nous pouvons aborder l'une des lois les plus fondamentales de la nature, le deuxième principe de la thermodynamique. Cette loi ne peut être déduite à partir d'autres lois, elle est l'expression d'une expérience acquise par l'humanité au cours de siècles d'observation des phénomènes naturels.

Il existe plusieurs énoncés du deuxième principe; l'énoncé le plus simple est le suivant: la chaleur ne peut passer spontanément, sans compensation, d'un corps froid vers un corps chaud.

Le transfert de chaleur d'un corps chaud à un corps froid s'effectue spontanément, tandis que le processus inverse exige une compensation. Pour se faire une idée juste de la signification de cette loi, il importe de bien définir le système considéré. On fait généralement appel à des systèmes simples comportant des réservoirs de chaleur

portés à une température connue et possédant une grande capacité thermique, ou des cylindres remplis de gaz et munis de pistons et de différentes parois à grande conductibilité thermique ou au contraire isolantes.

Si on arrive à isoler le système du milieu ambiant par un calorifugeage convenable, on pourra affirmer que le transfert de chaleur d'un corps froid à un corps chaud ne peut plus être l'unique résultat de la variation d'état du corps constituant le système.

Un autre énoncé différent du deuxième principe de la thermodynamique consiste à affirmer qu'il est impossible de réaliser une machine à fonctionnement cyclique (revenant périodiquement à son état initial) qui ne ferait rien d'autre que d'abaisser la température d'un réservoir et lever une charge. On affirme donc qu'on ne peut sans compensation transformer toute la chaleur en travail.

Il serait évidemment fort intéressant de définir une fonction d'état qui varierait à mesure de l'évolution du processus de telle façon que l'on puisse présumer le caractère de sa variation, prévoir si ce processus évolue spontanément ou pas.

Une telle fonction existe effectivement et, de même que l'énergie interne, elle est une fonction d'état, mais contrairement à celle-ci, elle croît lorsque dans un système isolé se produit une transformation irréversible.

Lorsqu'on étudie un cours de physique, on apprend qu'une machine thermique constituée d'un élément chauffant, d'un réfrigérant et d'un corps de travail (par exemple un gaz contenu dans un cylindre muni d'un piston), effectuant un cycle réversible, ne peut avoir un rendement supérieur au rapport :

$$\eta = \frac{\text{quantité de chaleur transformée en travail}}{\text{quantité de chaleur empruntée au corps chaud}}$$

qui ne dépend que des températures du corps chaud et du corps froid :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

Q_1 étant la quantité de chaleur empruntée au corps chaud, et Q_2 la quantité de chaleur communiquée au réfrigérant.

Si les quantités de chaleur en question sont fournies et empruntées à un même système (au gaz contenu dans un cylindre par exemple), la chaleur gagnée devra être comptée comme positive et la chaleur perdue comme négative, et l'équation ci-dessus s'écrira :

$$\text{rendement } \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Le corps de travail est dans ce cas un gaz parfait. Le deuxième principe permet de mettre en évidence que le rendement d'un cycle de Carnot est le rendement maximum que l'on peut obtenir d'une machine thermique. Supposons en effet que l'on mette en œuvre un autre corps de travail et une autre machine fonctionnant avec

les mêmes sources chaude et froide. Nous admettons par hypothèse que cette seconde machine peut avoir un rendement supérieur à celui d'un cycle de Carnot, c.-à-d. que cette machine imaginaire emprunte à la source chaude autant de chaleur qu'une machine à cycle de Carnot, soit Q_1, mais restitue au réfrigérant une quantité de chaleur plus faible, soit $Q_2' < Q_2$.

Accouplons cette machine à un cycle de Carnot de telle manière que fonctionnant dans le sens direct, elle fasse travailler le cycle de Carnot dans le sens inverse. La machine, empruntant par cycle Q_1 cal, n'en restitue que Q_2' cal, moins que ne le fait le cycle de Carnot. Ce faisant, elle doit produire un travail A' plus grand que celui que peut fournir dans les mêmes conditions le cycle de Carnot (A).

Notre machine combinée comportant deux cycles effectue les opérations suivantes (voir *Tableau 7*): emprunte au réfrigérant $|Q_2| - |Q_2'|$ cal et effectue un travail équivalent $(A' - A)$; le travail est réalisé au dépens d'une quantité de chaleur entièrement transformée en travail au cours du cycle. Un tel résultat est en contradiction flagrante avec le deuxième principe de la thermodynamique. Cette contradiction montre que la machine combinée que nous avons imaginée est irréalisable et, par conséquent, le cycle de Carnot est le système possédant le maximum de rendement. Ceci permet d'affirmer que l'égalité $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ reste valable quel

Tableau 7

Cycle de Carnot	Machine accouplée
Communique Q_1 cal à l'élément chauffant Dépense un travail A Emprunte Q_2' cal au réfrigérant	Emprunte Q_1 cal à l'élément chauffant Produit un travail A' Communique Q_2' cal au réfrigérant

que soit le corps de travail utilisé dans une machine thermique. Si on inverse les fonctions réservées au cycle de Carnot et à la machine imaginaire (dans la machine accouplée), on peut démontrer que toutes les machines réversibles effectuant des cycles entre T_1 et T_2 ont le même rendement. L'équation du cycle de Carnot:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

peut être récrite:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Le quotient de la quantité de chaleur par la température à laquelle cette chaleur a été empruntée ou fournie est appelé *quantité de chaleur réduite*. Il découle de la dernière équation que dans un cycle de Carnot réalisé avec n'importe quel corps de travail, la somme

des quantités de chaleur réduites est nulle. Tout cycle complexe peut être décomposé en un grand nombre de cycles de Carnot élémentaires. Pour ce faire, il suffit de subdiviser le cycle donné par un ensemble de droites adiabatiques en une succession de cycles de Carnot élémentaires. Lorsque l'intervalle séparant les adiabates tend vers zéro, l'aire totale de tous les cycles élémentaires tend vers

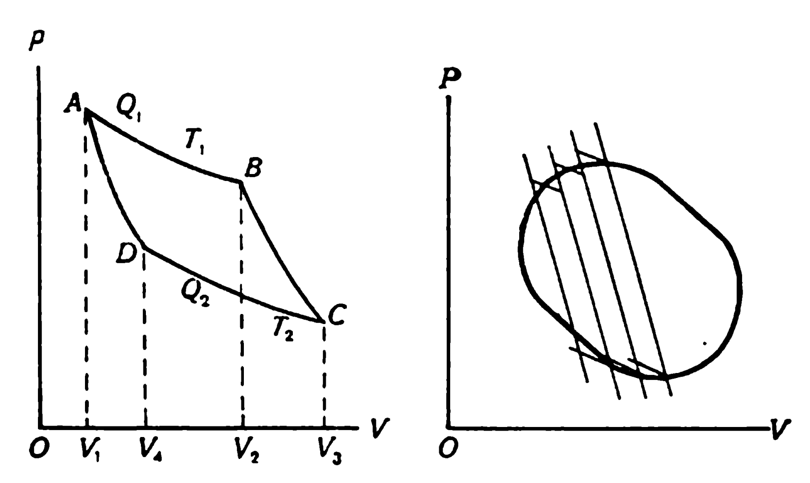


Fig. 49. Un cycle de Carnot et la subdivision d'un cycle en cycles de Carnot élémentaires

l'aire du cycle donné. On doit en conclure que pour tout cycle réversible, la somme ΔQ des quantités de chaleur réduites est nulle (fig. 49):

$$\lim \sum \frac{\Delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Considérons sur le diagramme d'un cycle les points A et B représentant deux états du système. On peut alors subdiviser l'intégrale $\oint \frac{\delta Q}{T}$ en deux parties $\left(\oint\right.$ représente l'intégrale étendue à un cycle complet$\left.\right)$:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = {}^1\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + {}^2\int_B^A \frac{\delta Q}{T}.$$

Le processus de changement de l'état évolue d'abord le long du trajet allant de A vers B, puis le long du trajet allant de B vers A, et ceci est marqué d'indices 1 et 2 placés devant les intégrales. Or, puisque

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

on doit avoir:

$${}^1\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = -{}^2\int_B^A \frac{\delta Q}{T}$$

ou encore

$$ {}^{1}\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = {}^{2}\int_A^B \frac{\delta Q}{T}. $$

On peut en conclure que dans le cas d'une tansformation réversible la valeur de l'intégrale $\int \frac{\delta Q}{T}$ ne dépend pas du chemin emprunté par la variation d'état, mais se trouve conditionnée par l'état initial et l'état final du système. Autrement dit, cette intégrale représente la variation d'une fonction d'état du système, cette fonction ayant, à l'instar de l'énergie interne, une valeur parfaitement déterminée dès que l'on fixe les valeurs de p, V et T. Cette fonction est appelée *entropie* et on la note par la lettre S. On écrira donc:

$$ \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A. $$

Pour un cycle réversible, la fonction S reste inchangée:

$$ \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. $$

Soit un système qui passe d'un premier état à un deuxième état d'une manière réversible, on aura:

$$ \delta Q_0 = dU + \delta A_0. $$

Si ce changement d'état du même système s'effectue d'une manière irréversible, on pourra écrire en vertu du premier principe de la thermodynamique:

$$ \delta Q_{irr} = dU + \delta A_{irr}. $$

Or, comme la variation d'énergie interne est la même dans les deux processus, il vient:

$$ \delta Q_{irr} - \delta Q_0 = \delta A_{irr} - \delta A_0. $$

La différence ci-dessus ne peut être que négative. Si elle était nulle, cela signifierait que passant du premier état au second d'une manière irréversible et du second au premier d'une manière réversible, on pourrait inverser une transformation irréversible sans compensation; d'autre part, une valeur positive de cette différence signifierait que l'on pourrait transformer toute la quantité de chaleur $[\delta Q_{irr} - \delta Q_0]$ en travail $(\delta A_{irr} - \delta A_0)$. Ces deux alternatives doivent être exclues comme mettant en défaut le deuxième principe de la thermodynamique. Il ne subsiste donc qu'une seule solution, à savoir que $\delta Q_{irr} < \delta Q_0$ et ceci entraîne que $\delta Q_{irr} < T\,dS$.

Dans un système isolé $\delta Q_{irr} = 0$ et on a donc:

$$ T\,dS > 0 \text{ et lorsque } T \neq 0,\ dS > 0 \text{ ou } S_2 > S_1. $$

Cela veut dire que toutes les transformations irréversibles se déroulant dans un système isolé s'accompagnent d'un accroissement d'entropie. Nous avons donc défini la fonction qui permet de prédéterminer le sens d'évolution des processus les plus divers.

Remarquons encore que si le passage d'un état à un autre s'effectue d'une manière irréversible, la variation d'entropie est exactement la même que lorsque ce même processus évolue d'une manière réversible; cela tient à ce que l'entropie est une fonction d'état, mais on ne peut dans ce cas calculer sa valeur en déterminant $\frac{\delta Q}{T}$. Ce n'est qu'en considérant une transformation réversible entre l'état initial et l'état final que l'on peut trouver la valeur de ΔS et c'est cette valeur qui caractérisera le processus irréversible.

Nous sommes maintenant en mesure de formuler les deux principes à l'aide d'une seule équation:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{et} \quad \delta Q = dU + \delta A.$$

Pour les transformations réversibles, il vient alors: $T\,dS = dU + \delta A$; pour les transformations irréversibles pour lesquelles le travail produit est petit devant le travail maximum, on devra donc avoir $T\,dS > dU + \delta A$. La forme la plus générale est: $T\,dS \geqslant dU + \delta A$.

3. L'équilibre et les potentiels thermodynamiques

On appelle *potentiels thermodynamiques* les fonctions de variables qui définissent l'état du système et à l'aide desquelles on peut calculer le travail produit par un système au cours d'une transformation réversible dans les conditions données. Les potentiels thermodynamiques sont des fonctions d'état, donc leurs variations ne sont déterminées que par l'état initial et l'état final du système et sont indépendantes du trajet suivi pour passer d'un état à l'autre.

Le choix d'une fonction faisant office de potentiel thermodynamique *) dépend des conditions dans lesquelles est mis le système à étudier. Supposons que notre système puisse être décrit à l'aide de deux variables mécaniques, la pression et le volume, et de deux variables thermiques, la température et l'entropie. Fixons les valeurs de deux quelconques de ces variables et cherchons à déterminer les fonctions qui dans chacun des cas représenteront un potentiel thermodynamique.

Soit le problème de la détermination du travail utile A' (tout travail produit diminué du travail contre les forces mécaniques,

*) Le terme de potentiel n'est pas très heureux quand il se rapporte aux grandeurs dont il sera question ci-dessous; mais comme il est d'un usage courant, nous l'utiliserons nous aussi.

tel celui effectué lors de la dilatation d'un gaz). L'équation combinant les deux principes s'écrit :

$$\delta A' = -dU + T\,dS - p\,dV.$$

Il s'agit de déterminer quelles sont les conditions requises pour que le premier membre soit une différentielle totale, c.-à-d. indépendant du chemin suivi et pouvant être représenté par la différence des valeurs qu'une certaine fonction assume à l'état initial et à l'état final.

Il est clair que l'on peut considérer quatre cas différents.

Si V et S sont constants :

$$\delta A' = -dU.$$

Le travail est donc égal à la différentielle totale de l'énergie et c'est l'énergie qui fait fonction de potentiel thermodynamique.

Si p et S sont constantes :

$$\delta A' = -d\,(U + pV) = -dH.$$

Le potentiel thermodynamique est dans ce cas l'enthalpie calculée à p et S constantes, et non pas à p et T constantes, comme c'est le cas lorsqu'on détermine l'effet thermique d'une réaction.

Si V et T sont constants :

$$\delta A' = -d\,(U - TS) = dF.$$

C'est le *potentiel thermodynamique isochore-isotherme* dit *énergie de Helmholtz* ou *énergie libre* :

$$F = U - TS.$$

Si p et T sont constantes :

$$\delta A' = -d\,(U - TS + pV) = -dG.$$

Le potentiel thermodynamique est la fonction

$$G = U - TS + pV,$$

appelée *potentiel isobare-isotherme* ou *énergie de Gibbs*, ou plus communément le *« potentiel thermodynamique »*.

Le calcul du travail utile permet de formuler directement les conditions d'équilibre prévalant pour différents systèmes.

Prenons les différentielles des fonctions F et G:

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT,$$
$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV + V\,dp$$

et comparons-les à l'équation résumant les deux principes de la thermodynamique, soit $T\,dS = dU + p\,dV$; nous pouvons tirer alors les expressions suivantes, directement utilisables pour la détermination des conditions d'équilibre :

$$dF = -S\,dT - pdV, \quad dG = -S\,dT + Vdp.$$

Nous pouvons d'autre part écrire:

$$dH = T\,dS + V\,dp.$$

La condition d'équilibre sera réalisée:

à S, V = const	si U	sera minimum,	car	$dU = T\,dS - p\,dV$
» S, p = const	» H	» »	»	$dH = T\,dS + V\,dp$
» V, T = const	» F	» »	»	$dF = -S\,dT - p\,dV$
» p, T = const	» G	» »	»	$dG = -S\,dT + V\,dp.$

Sous une forme générale, les conditions d'équilibre correspondant à ces quatre cas s'écrivent respectivement: $dU = 0$, $dH = 0$, $dF = 0$ et $dG = 0$.

Nous voyons donc que dans un processus évoluant à volume et entropie constants, l'équilibre sera réalisé lorsque l'énergie interne du système considéré aura atteint sa valeur minimale. Pour déterminer le travail maximum pouvant être fourni par un tel processus évoluant d'une manière réversible dans le système considéré, il suffit de calculer la différence des valeurs de l'énergie interne correspondant à l'état initial et à l'état final. La valeur de cette différence changée de signe sera égale au travail. Mais si le système évolue à volume et température constants, on ne pourra plus recourir à l'énergie interne pour déterminer le travail produit et l'état d'équilibre; l'équilibre sera défini dans ce cas par le minimum du potentiel isochore-isotherme F. Pour calculer le travail maximum produit par un processus se déroulant à T et V constants, il suffit de calculer les valeurs de l'énergie libre correspondant à l'état initial et à l'état final, prendre la différence de ces valeurs ($F_1 - F_2$), et inverser le signe du résultat obtenu *).

En raisonnant d'une manière analogue, on peut montrer que pour les processus évoluant à p et T constantes, le travail maximum d'une transformation réversible et l'état d'équilibre se déterminent en faisant appel au potentiel isobare-isotherme G, et dans le cas où ce sont S et p qui restent constantes, en faisant appel à l'enthalpie. Du fait que la plupart des processus auxquels ont af faire les chimistes et les ingénieurs se déroulent à p et T essentiellement constantes, c'est le potentiel isobare-isotherme qui est le plus souvent utilisé dans les calculs pratiques. Nous voyons donc que pour prédéterminer le sens d'évolution de processus spontanés, nous disposons non seulement de la fonction entropie, mais d'autres fonctions encore, dont le choix dépend de la nature des paramètres qui restent invariables dans le processus considéré. Ce n'est que dans le cas où l'énergie

---

*) Notons que les autres variables: pression, température, etc., peuvent varier.

interne et le volume du système restent constants que l'équilibre se caractérise par un maximum d'entropie, car

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

et $dS = 0$ pour U=const et V = const et $T \neq 0$.

Il est facile de trouver le lien qui existe entre la variation d'entropie et la variation correspondante du potentiel isobare. Supposons que la variation d'entropie d'un système soit due, d'une part, à une absorption ou à un dégagement de chaleur δQ, provoquant une variation d'entropie égale à $\frac{\delta Q}{T}$, et, d'autre part, à des causes internes, telle une réaction chimique se produisant au sein du système, responsables d'une variation d'entropie que nous désignerons par Δ. On pourra écrire alors:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \Delta, \qquad T\,dS - T\Delta = \delta Q,$$

mais comme

$$\delta Q = dU + p\,dV$$

il vient:

$$T\,dS = dU + p\,dV + T\Delta.$$

La différentielle du potentiel isobare $G = U + pV - TS$ est égale à

$$dG = dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT.$$

Substituant dans cette équation l'expression donnant TdS, il vient:

$$dG = Vdp - SdT - T\Delta$$

et à p et T constantes $(dG)_{p,\,T} = -T\Delta$.

Donc, ne peuvent évoluer spontanément que les processus qui s'accompagnent d'un accroissement de Δ; il en résulte que dans tout processus spontané G tend vers un minimum.

Les potentiels thermodynamiques et l'entropie peuvent jouer le rôle de fonctions caractéristiques, en ce sens que leurs dérivées représentent les propriétés d'un système qui suffisent pour le caractériser. La thermodynamique ne permet pas de définir le type de la relation fonctionnelle existant entre l'argument et la fonction de ces dérivées; pour pouvoir intégrer les équations différentielles de la thermodynamique, il est indispensable de disposer de données supplémentaires.

4. L'équation de Gibbs-Helmholtz

Puisque les fonctions F et G nous fournissent le moyen de calculer le travail accompagnant une transformation, il est raisonnable de se poser la question suivante: quelle est la relation entre l'effet thermique et le travail maximum pouvant être produit par cette transfor-

mation se déroulant d'une manière réversible. Considérons les deux équations:

$$dF = -SdT - pdV$$

et

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Posons V = const, nous avons alors:

$$(dF)_V = -(S\,dT)_V$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \text{c.-à-d.} \quad \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

Reportons cette dernière valeur de ΔS dans l'équation définissant ΔF, nous obtenons:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V.$$

Mais comme le travail maximum $A = -\Delta F$,

$$A_V = -\Delta U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V.$$

Or, ΔU mesure précisément l'effet thermique d'un processus lorsque celui-ci ne met en jeu aucun travail:

$$Q_V = -\Delta U,$$

de ce fait

$$A_V = Q_V + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V.$$

En procédant d'une manière analogue, nous trouvons dans les conditions où p = const et T = const:

$$A_p = -Q_p + T\left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p$$

ou encore

$$A_p = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p.$$

Ces *équations* dites *de Gibbs-Helmholtz* montrent que le travail d'une transformation peut être inférieur, supérieur ou égal à son effet thermique, selon le signe et la valeur numérique de la dérivée $\frac{\partial A}{\partial T}$. Il est curieux de noter que certains éléments galvaniques, dont l'accumulateur au plomb, sont caractérisés par une valeur positive de la dérivée $\frac{\partial A}{\partial T}$.

Comme le travail dans ce dernier cas est égal à EFz, où E est la force électromotrice (f.é.m.), F le nombre de Faraday et z la charge

de l'ion (pour les accumulateurs au plomb $z = 2$), nous pouvons écrire:

$$\frac{\partial A}{\partial T}=\frac{\partial EzF}{\partial T}=zF\frac{\partial E}{\partial T}>0,$$

autrement dit, la f.é.m. croît avec la température. C'est donc le cas où le travail fourni est supérieur à l'effet thermique; un tel dispositif doit donc puiser la chaleur dans le milieu ambiant et la transformer en énergie électrique.

5. Le potentiel chimique

Dans les réactions chimiques, on observe que les masses des substances qui y participent se modifient. Il est tout naturel de supposer que ces variations de masse affectent l'énergie du système, puisque tout accroissement ou toute diminution *dm* de la masse d'un corps s'accompagne d'un changement de son énergie. Désignons par μ la grandeur par laquelle il faudrait multiplier la masse d'un corps pour obtenir son énergie; appelons cette grandeur *potentiel chimique* du corps considéré. Nous pourrons alors utiliser l'équation générale des deux principes de la thermodynamique en tenant compte des variations de masse du corps considéré *):

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dm.$$

Dans le cas où la réaction chimique se déroule à S, V constants, le potentiel chimique μ est:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,\,V}.$$

Si $p = \text{const}$ et $T = \text{const}$, nous tirons de la même équation

$$\mu=\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,\,T},$$

c.-à-d. que le potentiel chimique est égal à la variation de potentiel isobare correspondant à une variation de masse du corps considéré d'une mole. Si donc la masse totale du système considéré est tellement grande que la disparition d'une mole ne saurait modifier sensiblement la concentration, il suffit de soustraire du système une mole et déterminer la variation du potentiel isobare, qui dans ce cas sera égale à μ. Or, nous savons que le potentiel isobare, à p et T constantes (de même que l'énergie interne à S et V constants), définit l'état d'équilibre, indique la quantité de travail que pourrait fournir le système et permet de prévoir le sens d'évolution des processus. Si nous savons, par exemple, que dans un état donné, à p et T constantes, le système possède un potentiel isobare plus

*) Si nous avons à considérer un système comportant plusieurs substances, l'équation s'écrit:

$$\partial U = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i\,dm.$$

grand que dans un autre état, nous pouvons affirmer que le système est susceptible de passer spontanément du premier état au second. Chaque fois que le processus considéré s'accompagne d'une variation de masse, la notion de potentiel chimique permet de traiter les problèmes du type que nous venons d'examiner. Pour les transformations à V et T constants $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{VT}$, et à S et p constantes $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial m}\right)_{Sp}$; ceci montre que le potentiel chimique se définit par la fonction thermodynamique qui, dans les conditions données, caractérise l'état d'équilibre. Il en découle, par exemple, que lorsque l'eau liquide est en équilibre avec sa vapeur, les potentiels chimiques de l'eau dans ces deux états d'aggrégation sont égaux. Un équilibre chimique tel que $A \leftrightarrows B$ correspond à l'égalité des potentiels chimiques $\mu_A = \mu_B$. Dans la majorité des cas, le potentiel chimique se définit par la dérivée du potentiel isobare par rapport à la masse.

Le potentiel chimique est lié à la concentration d'un gaz ou d'une solution par une relation très simple, que nous omettons de déduire, en remarquant toutefois que cette relation présuppose que le gaz ou la solution considérés obéissent à la loi des gaz parfaits:

$$\mu = RT \ln c + \mu_0,$$

où c est la concentration, μ_0 une fonction de la température. Pour pouvoir tenir compte du comportement non idéal des systèmes réels, on substitue dans cette équation à la concentration réelle une grandeur « corrigée » égale au produit de la concentration par un coefficient correctif γ; cette concentration « corrigée » est appelée *activité*:

$$\mu = RT \ln a + \mu_0,$$
$$a = c\gamma.$$

Le potentiel chimique est donc d'autant plus élevé que plus grande est la concentration. Dans une réaction chimique, les corps initiaux s'épuisent et leurs concentrations diminuent; la disparition de chaque mole correspond à une diminution du travail utile égale à $\mu = RT \ln c + \mu_0$.

Soit une réaction chimique traduite par l'équation

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

L'apparition de ν_1', ν_2', ν_3' moles de produits de la réaction correspond à un accroissement de la somme $\sum \nu_i' \mu_i'$, donc à une croissance du potentiel isobare, tandis que la disparition de ν_1, ν_2, $\nu_3 \ldots$ moles de corps initiaux correspond à une diminution de la somme $\sum \nu_i \mu_i$. A l'équilibre, la réaction directe et la réaction inverse se déroulent de telle sorte que la diminution du potentiel isobare accompagnant la réaction directe soit exactement compensée par son accroissement dans la réaction inverse (à p et T constantes).

Autrement dit, un système composé de corps initiaux et de produits de la réaction en état d'équilibre ne peut mettre en jeu aucun travail. Cette condition se transcrit sommairement:

$$\sum \nu_i' \mu_i' = \sum \nu_i \mu_i$$

ou encore

$$\sum (\mu_i \nu_i) = 0.$$

Dans cette dernière équation, on effectue la sommation en affectant les termes $\nu_i \mu_i$ correspondant aux corps initiaux du signe moins. Si nous remplaçons dans cette équation les μ par leurs expressions en fonction des concentrations ($\mu = RT \ln c + \mu_0$), nous obtenons l'équation d'une loi fondamentale de la chimie, la loi d'action de masse:

$$K = \frac{c_{A_1'}^{\nu_1'} c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots}{c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots},$$

où K est la *constante d'équilibre.*

6. L'équation de l'isotherme d'une réaction chimique

L'équation de l'isotherme d'une réaction joue un rôle particulièrement important en chimie du fait qu'elle permet de décider si une réaction donnée peut en principe se dérouler dans un sens donné.

Soit une réaction A + B = C. Si du fait de la réaction une mole de corps A se combine à une mole de corps B pour produire une mole de corps C, le travail utile maximum de cette réaction peut être exprimé par la différence des potentiels chimiques:

$$\mu_C - \mu_A - \mu_B = -A.$$

On suppose que la réaction est réversible. Posons que la pression et la température soient constantes; dans ces conditions, le travail fourni est égal à la diminution du potentiel isobare:

$$\Delta G = \mu_C - \mu_A - \mu_B,$$
$$\Delta G = RT \ln c_C - RT \ln c_A - RT \ln c_B =$$
$$= \mu_C^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0 = RT \ln \frac{c_C}{c_A c_B} + f(T),$$

où $f(T) = \mu_C^0 - \mu_A^0 - \mu_B^0$.

A l'équilibre, le système ne produit aucun travail, $\Delta G = 0$, et donc:

$$f(T) = -RT \ln \frac{\bar{c}_C}{\bar{c}_A \bar{c}_B} = -RT \ln K.$$

Le trait au-dessus des c_i indique que ce sont les valeurs des concentrations à l'équilibre. Nous arrivons ainsi à l'*équation de l'isotherme d'une réaction chimique*:

$$-A = \Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{c_C}{c_A c_B}.$$

Si maintenant nous exigeons que les concentrations des corps initiaux et des produits de la réaction soient chacune égale à l'unité, le deuxième terme du second membre de l'équation devient nul et nous obtenons l'expression du travail standard d'une réaction:

$$-A^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K.$$

La valeur de ce travail est généralement calculée pour $T = 298$ °K. En confrontant l'équation ci-dessus avec l'équation de Gibbs-Helmholtz: $\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$, nous déterminons aisément la loi de la variation de la constante d'équilibre avec la température:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Cette dernière équation est l'*équation de l'isobare d'une réaction chimique*. Il est évident que si $\Delta H > 0$, c.-à-d. si la formation du corps C à partir de A et B s'accompagne d'une absorption de chaleur, $\partial \ln K / \partial T > 0$, donc toute élévation de température provoque une croissance de la constante d'équilibre, et la quantité de produit C augmente; par contre, si $\Delta H < 0$, $\ln K$ décroît lorsque la température s'élève. L'expérience démontre en effet que l'équilibre des réactions endothermiques se déplace par élévation de température dans le sens d'une augmentation de la quantité de produits de la réaction (produits endothermiques); l'équilibre des réactions exothermiques se déplace par élévation de température dans le sens d'une augmentation de la quantité de corps initiaux.

Ces considérations ont une énorme importance pratique. Une élévation de température, entreprise, par exemple, pour accélérer une réaction chimique, n'aura de sens que si l'on a pris en considération le déplacement de l'équilibre. Un échauffement exagéré dans le cas d'une réaction exothermique peut déplacer l'équilibre dans un sens indésirable. C'est notamment pour cette raison que l'on fait appel à des catalyseurs pour accélérer le déroulement de nombreuses réactions exothermiques (synthèse de l'anhydride sulfurique ou de l'ammoniac par exemple) dans des conditions où la valeur de la constante d'équilibre est encore suffisante pour assurer l'obtention du produit recherché.

Pour pouvoir intégrer l'équation de l'isotherme d'une réaction, il faut connaître la manière dont ΔH dépend de la température; or, nous ne pouvons déterminer cette dernière relation que si l'on connaît la loi de la variation de la capacité thermique de tous les

composants (voir la relation de Kirchhoff, p. 176). C'est précisément la raison pour laquelle l'étude de problèmes purement chimiques exige une étude des capacités thermiques de diverses substances ainsi que de leurs variations en fonction de la température.

7. Le théorème thermique de Nernst

En procédant à une étude de la variation de l'effet thermique et du travail des réactions en fonction de la température, Walter Nernst aboutit à la conclusion que dans le cas de systèmes condensés (solides cristallisés), l'enthalpie (ΔH) et le travail de la réaction (ΔG à p et T constantes) varient en fonction de la température de telle sorte que les courbes $\Delta G = f(T)$ et $\Delta H = f(T)$ doivent avoir au point $T = 0$ une tangente commune, parallèle à l'axe des températures. Cette affirmation se traduit par l'équation

$$\lim \Delta C_p = 0 \quad \text{et} \lim \Delta S = 0 \quad \text{lorsque} \quad T \to 0.$$

Au zéro absolu, un processus isotherme évolue sans que l'entropie change (pour $T = 0$ l'isotherme se confond avec l'adiabatique). Partant de la condition que $\lim \Delta S = 0$ lorsque $T \to 0$, on obtient immédiatement l'équation de Nernst

$$\lim \frac{dA}{dT} = \frac{\lim d\Delta U}{dT} = 0 \quad \text{pour} \quad T \to 0.$$

Max Planck postula qu'au zéro absolu, l'entropie elle-même devient nulle: $S_0 = 0$. Ceci n'est correct que pour des systèmes en équilibre; si, au zéro absolu, le système n'a pas atteint l'état d'équilibre, l'entropie ne peut être nulle.

Une étude approfondie des limites d'application du théorème thermique de Nernst fait ressortir qu'il n'est strictement valable que pour des substances dont la structure à $T = 0$ ne peut être réalisée que par un seul mode de disposition des particules. Autrement dit, le théorème est valable pour des cristaux parfaits, mais ne l'est pas pour des cristaux comportant des défauts de leur structure périodique, de même d'ailleurs que pour des mélanges, des solutions solides ou des corps à l'état vitreux. Le postulat de Nernst-Planck permet de calculer la valeur absolue de l'entropie. Du fait qu'au zéro absolu l'entropie est nulle, nous pouvons mesurer l'entropie à toute température T en calculant l'intégrale

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{C_p \, dT}{T};$$

la variation de C_p en fonction de la température est tirée de l'expérience.

8. Les réactions chimiques possibles et celles qui ne le sont pas

Le chimiste éprouve le besoin de savoir si une réaction donnée peut évoluer dans le sens voulu lorsqu'on a fixé la température et les concentrations des corps réagissants. La thermodynamique lui fournit une réponse bien spécifique; c'est ou bien « oui, la réaction est possible », ou bien « non, cette réaction est impossible »; mais le chimiste ne saura pas quelle pourrait être la vitesse d'une réaction possible. Il est vrai que dans certains cas le chercheur pourra prévoir avec une assez bonne probabilité que la réaction sera rapide ou lente, mais ces prévisions ne seront jamais absolument sûres. Ces difficultés proviennent du fait que la thermodynamique classique ne traite que des systèmes en équilibre et ne sait que faire des vitesses d'évolution du processus. De ce fait, chaque fois que nous faisons intervenir la notion de vitesse, nous devrons essayer de la relier à des grandeurs thermodynamiques en usant d'hypothèses diverses, qui de toute façon sont beaucoup moins solides que ne le sont les « principes » éprouvés de la thermodynamique. Il y a évidemment une différence de principe entre une réaction quasiment impossible et une réaction lente; mais si la vitesse d'une réaction lente est telle que nous ne pourrons observer son résultat que dans des milliers d'années, un chimiste ne pourra la considérer que comme une réaction impossible à réaliser.

La situation réelle n'est cependant pas aussi désespérée, car la mise en œuvre simultanée de calculs de thermodynamique et de règles empiriques permet de trouver des solutions efficaces.

Soit un système en état de réaction, à pression et à température constantes. Du fait que tout processus évolue spontanément dans le sens qui conduit à une diminution du potentiel isobare, pour pouvoir juger si la réaction est réellement possible, nous devons commencer par calculer la variation de cette fonction. Pour pouvoir effectuer ce calcul, nous devons adopter une convention concernant une valeur de référence du potentiel G, puisque nous ne pouvons déterminer sa valeur absolue.

Le potentiel isobare, ou plus précisément sa variation, se définit par l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Il en résulte que nous devons fixer des valeurs de référence pour mesurer les variations de l'enthalpie et de l'entropie. Pour l'état standard nous prenons celui qui correspond à la température de 25 °C (298 °K) et à la pression de 1 atm. Les enthalpies de formation d'un grand nombre de substances sont connues et tabulées pour ces conditions-là. L'enthalpie de formation des molécules de gaz simples

est prise pour nulle. Pour calculer l'entropie à une température donnée, on doit pour pouvoir définir l'intégrale

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

connaître la loi de la variation des capacités thermiques de nos substances en fonction de la température (dans un large intervalle de températures).

Le postulat de Nernst-Planck, selon lequel l'entropie au zéro absolu est nulle, permet de calculer la valeur absolue de l'entropie standard. Nous disposons donc de toutes les données nécessaires pour effectuer le calcul de ΔG^0_{298}, c.-à-d. de la variation du potentiel isobare qui correspond à la formation d'un composé donné à partir d'éléments sous les conditions standard. On peut traiter les valeurs ainsi trouvées (voir *Tableau 8*) de la même façon que l'on traite les chaleurs (enthalpies) de formation. On peut donc, si le besoin se présente, calculer ΔG^0_{298} d'une réaction en additionnant d'abord ΔG^1_{298} des produits de la réaction, puis ΔG_{298} des corps initiaux et trouver la différence de ces deux sommes par simple soustraction. Si la valeur résultante est négative, cela signifie que le déroulement de la réaction s'accompagne d'une diminution du potentiel isobare et que la réaction est donc possible. Par contre, si la valeur de ΔG^0_{298} trouvée est positive, la réaction est impossible.

Prenons comme exemple la réaction entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène qui donne de l'alcool méthylique:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Nous trouvons dans les tables les valeurs de ΔG_{298} de l'alcool méthylique et de l'oxyde de carbone qui sont respectivement égales à —38,69 et à —32,808 kcal/mole. En soustrayant le deuxième nombre du premier, nous trouvons la variation de ΔG correspondant à notre réaction:

$$\Delta G^0_{298} = -38{,}69 - (-32{,}808) = -5{,}882 \text{ kcal/mole.}$$

Puisque nous avons obtenu une valeur négative, la réaction est donc possible. Le calcul fournit la valeur de ΔG^0_{298} correspondant à l'alcool à l'état liquide.

Notons que les tables fournissent les valeurs de ΔG rapportées non seulement à une pression et à une température standard, mais également à des concentrations (ou plus précisément à des activités) égales à l'unité. Or, comme l'équation de l'isotherme s'écrit:

$$\Delta G^0_{298} = RT \ln \frac{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} - RT \ln K,$$

on peut se demander si l'on est en droit de tirer des conclusions quant au sens de la réaction en se basant seulement sur le signe

de ΔG^0_{298}, ce qui revient à se demander s'il ne peut se produire que sous certaines conditions le premier terme dépassera le second. Dans tous les cas où la valeur de ΔG est négative et grande en valeur absolue, on peut affirmer que la réaction est possible. De même, si $\Delta G^0_{298} \gg 0$, la conclusion est univoque. Ce n'est que dans le cas, où ΔG^0_{298} est négligeable (de l'ordre de 10 kcal/mole) qu'on peut, en modifiant les conditions extérieures, faire changer le sens de la réaction.

Par exemple, pour oxydation du zinc $\Delta G^0_{298} = -76,05$ kcal/mole. La réaction d'oxydation est pratiquement irréversible, et même si nous réduisions la pression d'oxygène à une valeur de l'ordre de 10^{-5} atm, la réaction $2Zn + O_2 \rightleftarrows 2ZnO$ continuerait à évoluer de gauche à droite.

Par contre la réaction $N_2 + 2H_2O = NH_4NO_2$, qui serait particulièrement intéressante pour réaliser la fixation de l'azote, correspond à une valeur de $\Delta G^0_{298} = 85,97$. Il est donc parfaitement illusoire de vouloir trouver un catalyseur ou de tenter de modifier la pression du gaz afin de déplacer l'équilibre. En effet, la valeur positive de ΔG^0_{298} est à tel point importante que pour déplacer l'équilibre, il faudrait travailler sous une pression de 10^{51} atm, ce qui est absolument irréalisable.

Il s'avère parfois qu'une réaction thermodynamiquement possible se déroule d'une manière imperceptible du fait d'une énergie d'activation trop élevée ou de l'existence de facteurs freinant son évolution. Ainsi, la formation de l'acide nitrique dilué (0,1 M) serait possible par réaction entre l'azote de l'air et l'eau, et cependant bien que cette réaction ait eu toute possibilité de se produire au cours de milliards d'années, nous ne constatons aucune altération ni de la composition de l'eau ni de celle de l'air.

Pour la réaction

$$2MgO + 2Cl_2 = 2MgCl_2 + CO_2$$

les valeurs de ΔH_{298} et ΔS_{298} sont données dans le *Tableau 8*. Voyons si cette réaction est possible. Le calcul nous fournit:

$\Delta G^0_{298} = -108\,432 - 298,2\,(-27,24) = -100\,310$ cal/mole.

La réaction doit donc se dérouler de gauche à droite et ceci correspond bien à l'expérience; il faut reconnaître cependant que l'étude de cette réaction fut menée à 300 °C; compte tenu de la grande valeur négative de ΔG^0_{298}, on peut affirmer avec certitude que la réaction évoluera de gauche à droite même si on fait varier dans de larges limites les conditions extérieures.

Lorsque ΔG^0_{298} possède une valeur positive modérément grande (de l'ordre de 10 à 20 kcal/mole), on arrive à faire se dérouler la réaction de gauche à droite par un choix convenable des conditions. C'est ainsi que la réaction

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$$

pour laquelle $\Delta G^0_{298} = 14{,}3$ kcal/mole peut cependant évoluer de gauche à droite.

Tableau 8

	Substances				
	MgO	Cl_2	C	$MgCl_2$	CO_2
ΔH_{289}	146 100	0	0	—153 300	—94 030
ΔS_{298}	6,55	53,3	1,4	21,4	51,08

La mise en œuvre des valeurs standard permet de procéder à des calculs indirects. Si nous manquons de données nécessaires pour procéder à une étude d'une réaction quelconque, nous pouvons combiner un certain nombre d'équations décrivant d'autres réactions, comme on le fait pour le calcul des constantes d'équilibre. Ainsi, l'équation de la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

peut être obtenue en retranchant de l'équation

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

l'équation

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

et en divisant par deux le résultat obtenu. Conformément à ce procédé, la variation du potentiel isobare ΔG_1 accompagnant la première équation est égale à la demi-différence des valeurs de ΔG_2 et de ΔG_3:

$$\Delta G_1 = \frac{1}{2}(\Delta G_2 - \Delta G_3).$$

Toute expérience directe permettant de mesurer la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction permet également de calculer la valeur de ΔG correspondante.

Dans le cas où on ne disposerait pas de données concernant la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température, on pourra introduire dans le calcul de ΔG^0 une relation approchée permettant d'évaluer l'influence de la température sur la valeur de ΔG, notamment:

$$\Delta G^0 = a + bT,$$

où a et b sont des constantes.

Cette dernière équation est d'un emploi fréquent dans les études de composés organiques.

Une méthode particulièrement précise pour apprécier les valeurs de ΔG est la méthode des forces électromotrices. On s'arrange pour que la réaction étudiée puisse se dérouler dans un élément galva-

nique. En admettant que l'élément fonctionne dans des conditions à peu de chose près réversibles et à température et pression constantes, nous pouvons écrire :

$$-\Delta G = zFE.$$

Toutes les grandeurs figurant dans cette équation sont rapportées à un atome-gramme ; zF est la quantité d'électricité qui a traversé l'élément, E la force électromotrice et z la charge de l'ion. Comme 1 kcal est égale à 4,183 J abs., pour obtenir la valeur de ΔG en calories nous devons multiplier le deuxième membre de l'équation par 96 493/4,18 ; en définitive, nous avons : $\Delta G = -238\,624\ zFE$.

L'application du théorème thermique de Nernst, qui autorise, rappelons-le, le calcul des valeurs absolues des entropies des substances, ouvre la voie au calcul de l'équilibre par la méthode des valeurs absolues de l'entropie.

Puisque les variations d'entropie sont indépendantes du chemin par lequel la réaction passe de l'état initial à l'état final, on peut manipuler les valeurs de ΔS_T^0 de la même façon qu'on le fait avec celles de ΔG. Supposons, par exemple, que l'on se propose de calculer la variation d'entropie ΔS_T^0 accompagnant la réaction

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{D} + e\mathrm{E};$$

nous pouvons écrire :

$$\Delta S_T^0 = (c\Delta S_\mathrm{D} + e\Delta S_\mathrm{E}) - (a\Delta S_\mathrm{A} + b\Delta S_\mathrm{B}),$$

où S_D, S_E, S_A et S_B sont les valeurs des entropies des corps initiaux et des produits de la réaction.

Connaissant ΔS_T^0, nous pouvons trouver ΔG_T^0 par application de l'équation $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\,\Delta S_T^0$ et ensuite la constante d'équilibre à une température donnée à l'aide de la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln Kp.$$

Les calculs de G^0 sont particulièrement faciles à effectuer lorsque nous disposons des valeurs tabulées de S_{298}^0 et de ΔH_{298}. Prenant la valeur de ΔH_{298} et la somme algébrique des valeurs de ΔS_{298}^0 on calcule ΔG_{298}^0 à l'aide de l'équation :

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298} - 298{,}2\Delta S.$$

Il est évident que la valeur de la constante d'équilibre que l'on obtient alors se rapporte à la température de 25 °C (298 °K). Pour mesurer la constante d'équilibre à tout autre température, il faut tenir compte des variations en fonction de la température des chaleurs de réaction (déterminées habituellement à pression constante, c.-à-d. ΔH) et des entropies, autrement dit introduire la relation de Kirchhoff :

$$\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \Delta H = \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT.$$

D'autre part,

$$S_{T_2}-S_{T_1}=\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta Cp}{T}\,dT.$$

Nous obtenons alors la valeur de ΔG^0 à la température T:

$$\Delta G^0_T=H^0_{298}-T\Delta S^0_{298}=\int_{298}^{T}\Delta Cp\,dT-T\int_{298}^{T}\frac{\Delta Cp\,dT}{T}.$$

9. Les systèmes hétérogènes

On dit qu'un *système* est *hétérogène* lorsqu'il comporte plusieurs phases. Des exemples en sont donnés par les systèmes : un sel cristallin et sa solution saturée, glace et vapeur d'eau, eau liquide et vapeur d'eau. La caractéristique essentielle de ce système est qu'il possède nécessairement une surface de séparation entre ses différentes phases, une *interface*. La substance localisée à une interface se trouve dans un état qui, à beaucoup d'égards, se distingue de l'état de cette même substance logée à l'intérieur d'une phase ; de ce fait, l'étude des phénomènes de surface constitue un domaine distinct et fort important de la chimie physique. Nous aurons l'occasion d'analyser certaines particularités de comportement des particules chargées mises à une interface dans les solutions colloïdales ; mais auparavant il nous faut prendre connaissance des lois générales régissant le comportement des systèmes hétérogènes.

Au point de vue de la thermodynamique, toute variation de l'aire d'une interface doit s'accompagner d'une dépense ou d'une production de travail. Lorsque l'aire d'une interface (eau-vapeur d'eau par exemple) augmente dans des conditions où le volume total et la température du système ne varient pas, cela signifie qu'un certain nombre de molécules d'eau sont transférées de la profondeur de la phase condensée à l'interface. Le travail effectué dans un tel processus correspond à une variation du potentiel isochore-isotherme, c.-à-d. de l'énergie libre du système. Ce travail rapporté à l'unité de surface (1 cm^2) de l'interface nouvellement créée est précisément la *tension superficielle* σ. Si l'aire de l'interface s'est accrue de ΔO, le travail mis en jeu est donc de $\sigma\Delta O$. Un exemple de processus où l'on arrive aisément à augmenter l'aire de l'interface à volume constant est celui où on laisse une goutte liquide s'étendre sur une surface solide. Puisque la variation du potentiel isochore-isotherme est égale à

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

on pourrait supposer que c'est cette quantité qui mesure le travail $\sigma\Delta O$; or, notre processus correspond à un transport de masse qui provoque une variation des potentiels thermodynamiques du système.

Si le transport affecte ΔN moles de substance, qui se trouvent transférées de l'intérieur de la phase condensée à l'interface, la variation correspondante de l'énergie libre sera égale à $\mu\,\Delta N$, où μ est le potentiel chimique. De ce fait,

$$\Delta F = \sigma\Delta O + \mu\Delta N.$$

Si nous rapportons toutes les grandeurs à l'unité de surface, ce qui revient à diviser tous les termes de l'équation par ΔO, en désignant $\frac{\Delta N}{\Delta O}$ par Γ et $\frac{\Delta F}{\Delta O}$ par F_0, nous pouvons écrire:

$$F_0 = \sigma + \mu\Gamma.$$

Γ est le nombre de moles de substance transférées de l'intérieur de la phase sur une unité de surface de l'interface nouvellement créée. La grandeur Γ est appelée *adsorption proprement dite*. Notons que l'on utilise ce terme tout aussi bien pour désigner le phénomène d'adsorption des substances par les interfaces. Lorsque des substances diverses sont adsorbées par une interface, on peut écrire (en omettant l'indice inférieur 0):

$$F = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i.$$

Si le système se trouve en équilibre, le déplacement d'une substance de l'intérieur d'une phase vers son interface, et vice versa, ne doit s'accompagner d'aucune variation d'énergie libre, car dans ce cas les potentiels chimiques de la substance considérée, qu'elle soit localisée dans le volume ou à l'interface, sont égaux; notons que Gibbs considérait la couche superficielle comme une phase distincte. En admettant que le volume et la température du système restent constants, une différentiation par rapport à μ nous donne:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i\, d\mu_i \quad \text{et} \quad -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i}\right)_{\Gamma_i \mu_1 \mu_2 \ldots} = \Gamma_i.$$

Le potentiel chimique est $\mu = RT \ln c + \mu_0$. On en arrive ainsi à l'*équation de Gibbs*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial c}; \qquad \Gamma > 0 \text{ lorsque } \frac{\partial\sigma}{\partial c} < 0.$$

Cette équation montre que si la tension superficielle diminue du fait de l'adsorption d'une substance par l'interface, la concentration de cette substance à l'interface doit dépasser celle de la solution; si au contraire la tension superficielle augmente du fait de l'adsorption d'une substance, la concentration de celle-ci dans la solution doit être supérieure à la concentration en surface

$$\Gamma < 0 \text{ pour } \frac{\partial\sigma}{\partial c} > 0.$$

Le premier cas correspond aux solutions de corps appelés *tensioactifs* (savons, graisses, etc.) dont les molécules sont attirées vers

la surface où elles forment alors une couche superficielle dense. Lorsqu'il s'agit d'une interface eau liquide-air, les groupes polaires OH, COOH, etc., de molécules organiques pointent vers la phase liquide, tandis que les « queues » d'hydrocarbures pointent vers l'air. Si la concentration en surface est suffisamment élevée, il se forme une « haie » continue de molécules, et connaissant la quantité de substances occupant la surface et la valeur de celle-ci, nous pouvons déterminer la surface qu'occupe un groupe polaire. Le processus d'adsorption est spontané puisqu'il conduit à une diminution du potentiel thermodynamique du système, le quel, de ce fait, tend vers un état d'équilibre.

Le second cas se réalise dans les solutions renfermant des sels minéraux, mais il n'y a pas alors une modification aussi importante de la couche superficielle ; la présence de sels à la surface fait accroître la tension superficielle, de ce fait la concentration en surface des ions est inférieure à la concentration de la masse.

10. Les potentiels d'électrode. Les piles à combustion

La thermodynamique permet de résoudre un problème de la plus haute importance, à savoir de prédéterminer les conditions dans lesquelles un processus à étudier touchera à sa fin ou, plus précisément, où cessera son évolution dans un sens donné.

Toute la valeur des considérations thermodynamiques réside dans leur grande généralité. Les lois auxquelles obéissent les molécules d'un liquide ou d'une vapeur s'appliquent tout aussi bien aux électrons d'un métal. De ce fait, les états d'équilibre des systèmes composés d'électrodes et de milieux liquides dans lesquels plongent ces électrodes peuvent parfaitement être étudiés par les méthodes de la thermodynamique. Au point de vue des applications pratiques, l'étude du comportement d'électrodes métalliques immergées dans des solutions salines revêt une importance particulière puisqu'elles constituent l'élément principal de nombreux éléments galvaniques. Dans les calculs concernant ces éléments, il faut tenir compte de ce que le travail effectué lors du transfert d'une charge e sous une différence de potentiel φ est égal à $e\varphi$.

Soit un système comportant une électrode immergée dans une solution contenant une concentration donnée d'ions hydrogène. On sait qu'une électrode à hydrogène est une lame de mousse de platine saturée d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène se comportent comme les atomes métalliques. L'atome d'hydrogène peut céder son électron qui s'associe aux électrons du platine, tandis que l'ion hydrogène passe en solution. Ce passage est stimulé par l'interaction de l'ion hydrogène avec le moment dipolaire de la molécule d'eau. Ce processus ne cessera que lorsque l'attraction exercée par la charge négative de l'électrode au platine prévaudra sur la tendance que possède l'ion à passer en solution. Dès ce moment s'établit un état d'équi-

libre dynamique qui se caractérise par l'égalité entre le travail effectué lors du passage de l'ion hydrogène dans la solution et le travail correspondant au processus inverse, la fixation de l'ion hydrogène sur l'électrode.

Puisque chaque équivalent-gramme d'ions hydrogène transporte une charge (Φ) de 96 500 C, le travail de transport est égal à $E\Phi$. La concentration de l'hydrogène saturant l'électrode dépend de la pression d'hydrogène gazeux. Le système peut être représenté à l'aide du schéma suivant :

$\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows$	$H \rightleftarrows \bar{e} + H^+$	
Gaz	$H^+ \rightleftarrows$	H^+ Solution
G_2	Pt	G_1

L'équilibre correspond à l'égalité : $E\Phi = G_1 - G_2$. G peut être exprimé en fonction de la pression d'hydrogène gazeux ou par la concentration de la solution d'ions hydrogène. Il est courant de faire appel aux concentrations que l'on multiplie par le coefficient d'activité, afin de tenir compte de ce que la solution réelle ne se comporte pas comme une solution idéale : $C\gamma = a$, où γ est le coefficient d'activité et a l'activité. Les expressions de G en fonction de la pression ou de l'activité s'écrivent :

$$G_1 = RT \ln p^{1/2} + G^0_{H_2}$$

$$G_2 = RT \ln a + G^0_{H^+}$$

où les valeurs de G^0 dépendent de la température. En posant $p = 1$ atm, nous trouvons :

$$E = \frac{RT}{\Phi} \ln a_{H^+} + E_0 ; \qquad E_0 = \frac{G^0_{H^+} - G^0_{H_2}}{\Phi}.$$

Cette dernière équation montre que la différence de potentiel entre l'électrode et la solution dépend de l'activité des ions hydrogène.

Dans le cas de solutions diluées on peut identifier activité et concentration. Si nous posons $a_H = 1$, nous obtenons $E = E_0$. Par convention, on pose $E_0 = 0$, c.-à-d. que l'on admet que le potentiel de l'électrode à hydrogène est nul pour $p_{H_0} = 1$ atm et que l'électrode est immergée dans une solution telle que l'activité des ions H^+ y soit égale à l'unité (pratiquement c'est une solution 2N d'acide sulfurique). En reliant l'électrode à hydrogène à une autre électrode, on réalise un circuit fermé dont la f.é.m. pourra caractériser la seconde électrode par rapport à l'électrode à hydrogène. Si cette seconde électrode est constituée d'un métal immergé dans une solution dont l'activité des ions métalliques est égale à l'unité, la valeur de la f.é.m. représentera le potentiel électrochimique

normal du métal considéré. L'ensemble des valeurs de ces potentiels constitue l'échelle des tensions.

Considérons maintenant une lame métallique (en platine) immergée dans une solution d'un mélange de sels: $FeCl_3$ et $FeCl_2$. Les deux sortes d'ions se comportent différemment vis-à-vis de la lame de platine: tout ion Fe^{2+} lui cède un électron et tout ion Fe^{3+} lui emprunte un électron. Dans ces conditions une charge électrique apparaît sur la lame qui se trouve portée à un certain potentiel. Relions maintenant cette lame à l'électrode à hydrogène; selon la valeur du potentiel à laquelle se trouve portée la lame, l'électrode à hydrogène drainera à soi les électrons ou au contraire fournira les électrons au système $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + \bar{e}$.

Supposons qu'on ne trouve en solution que des ions Fe^{3+} (cas purement hypothétique); les électrons produits dans la réaction $H \rightarrow H^+ + \bar{e}$ se verront passés au second système en donnant $\bar{e} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. D'autre part, lorsque la solution ne renfermerait que des ions Fe^{2+}, l'électrode à hydrogène drainerait les électrons produits et favoriserait la réaction $Fe^{2+} = \bar{e} + Fe^{3+}$.

Nous pouvons calculer la f.é.m. produite par l'élément ainsi constitué en utilisant l'équation de l'isotherme d'une réaction:

$$E = E_0 - \frac{RT}{\Phi} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{\Phi} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}};$$

posons $a_{H^+} = 1$; alors

$$E = E_0 - \frac{RT}{\Phi} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}.$$

Nous pouvons voir que lorsque

$$a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}}, \qquad E = E_0.$$

Cette dernière grandeur est appelée *potentiel d'oxydo-réduction normal* ou *potentiel redox*; d'après ce que nous venons de voir, le potentiel d'oxydo-réduction représente la différence entre le potentiel d'un système où les concentrations (ou les activités) d'oxydant et de réducteur sont égales et le potentiel d'une électrode à hydrogène normale.

Dans le cas le plus général on utilise la notation:

$$\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + \bar{e};$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

où [Ox] et [Red] sont les concentrations de la forme oxydée et de la forme réduite.

La détermination des potentiels d'oxydo-réduction devient particulièrement délicate lorsqu'il s'agit d'étudier l'oxydation et la réduction de composés organiques. Les difficultés tiennent alors

à ce que l'équilibre s'établit trop lentement, et bien que les données thermodynamiques attestent que l'oxydo-réduction doit avoir lieu, elle ne se manifeste pas. Nous savons, par exemple, que la solution de formaldéhyde est douée d'un grand pouvoir réducteur, et néanmoins on peut la mélanger avec du bleu de méthylène, qui se décolore par réduction, et conserver longtemps ce mélange sans que l'on observe de traces de décoloration. Pour activer cette réaction, il faut utiliser un catalyseur constitué de l'oxyde de zinc dopé par des ions cuivre (L. Nikolaïev et I. Barchtchevski) ou l'enzyme de Schardinger. Cet exemple qui est d'une portée générale prend toute sa profonde signification lorsqu'on aborde les problèmes biologiques. En effet, en l'absence de barrières pour les processus d'oxydation, toute vie aurait été impossible, car tout organisme aurait été détruit par des réactions d'oxydation spontanée se développant au sein des cellules. Les différentes réactions se deroulant dans les cellules vivantes sont activées par des biocatalyseurs, tels les enzymes qui sont des composés protéiques complexes strictement adaptés à un type de réaction bien déterminé.

Il pourrait paraître fructueux de réaliser, en vue d'applications techniques, des systèmes analogues à ceux existant dans la vie biologique.

Nous savons qu'un grand nombre de substances jouant un rôle des plus importants dans les domaines techniques (le carbone, l'oxyde de carbone, les hydrocarbures, etc.) ne peuvent pratiquement être ni ionisées ni oxydées à des températures modérées et dans des conditions telles que l'énergie des réactions d'oxydation apparaisse sous forme d'énergie électrique. Or, il serait fort avantageux d'obtenir de l'énergie électrique par oxydation de carburants du fait que le rendement des éléments galvaniques est de 8 à 10 fois supérieur à celui des machines thermiques.

Ce n'est qu'au cours de ces dernières années que l'on enregistra quelques succès dans la réalisation de piles à combustion efficaces et d'un emploi commode.

Une pile à combustion est un dispositif générateur de force électromotrice basé sur les processus d'oxydation du carbone ou d'un de ses composés. La difficulté majeure qui réside dans la trop faible vitesse d'oxydation peut être surmontée en utilisant des électrodes dans la composition desquelles rentrent différents catalyseurs (métaux du groupe du platine, argent, nickel, etc.).

Ce n'est qu'en présence de catalyseurs que l'on arrive à assurer l'oxydation d'alcools, d'aldéhydes ou de substances analogues, et ce à des températures proches de l'ambiante, à une vitesse suffisante pour réaliser des piles à combustion d'un haut rendement. L'oxydation des hydrocarbures, de l'oxyde de carbone et du carbone lui-même exige des températures plus élevées.

Le mécanisme des processus se déroulant dans ces générateurs électrochimiques est suffisamment complexe et n'est connu que dans quelques cas seulement.

Une pile particulièrement simple, fonctionnant par oxydation du carbone, est constituée par une électrode au charbon entourée d'une couche de carbonate de sodium comprimé, une couche d'oxyde de cuivre et enfin une électrode au cuivre. On fait passer à haute température un flux d'oxygène à travers la couche d'oxyde de cuivre. En simplifiant quelque peu les phénomènes, nous pouvons concevoir que l'oxygène s'y transforme en ions O^{2-}. La zone de l'électrode au charbon est le siège des réactions:

$$2Na_2CO_3 = 4Na^+ + 2CO_3^{2-}$$

$$2CO_3^{2-} + C = 3CO_2 + 4\bar{e}$$

puis dans la zone de l'électrode au cuivre se déroulent les réactions:

$$4\bar{e} + O_2 = 2O^{2-}$$

$$O^{2-} + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-}$$

Il en résulte que le carbonate de sodium se régénère constamment et que la réaction ne concerne qu'un atome de carbone et une molécule d'oxygène.

11. Notions de statistique et la thermodynamique chimique

Toute tentative de déduire les propriétés de grands ensembles de particules, telles les molécules gazeuses, à partir des propriétés des particules isolées, se heurte à de grandes difficultés. Certaines de ces difficultés sont presque évidentes. Même dans un gaz sous très faible pression, le nombre de molécules enfermées dans des volumes, auxquels nous avons à faire dans la pratique, est extrêmement grand. Imaginons que nous nous proposions d'établir les équations de mouvement des $6 \cdot 10^{23}$ molécules d'hydrogène pesant au total 2 g; nous devrions tenir compte de toutes les collisions entre molécules, de toutes les variations des directions de leurs trajectoires, etc. Il serait illusoire d'essayer de déterminer par une suite infinie de calculs soit la pression exercée par le gaz sur les parois du récipient qui le contient, soit la relation entre le volume, la pression et la vitesse des molécules. Il faudrait donc élaborer des procédés d'étude basés sur des lois générales auxquelles obéissent les grands ensembles de particules. La mise en évidence de ces lois est précisément l'objet des recherches de la mécanique statistique.

Le problème fondamental que cherche à résoudre la mécanique statistique pourrait être défini par les buts qu'elle se fixe, à savoir déterminer toutes les propriétés caractérisant un système moléculaire macroscopique à l'état d'équilibre en partant des lois de la dynamique moléculaire (K. Chuang). Supposons, par exemple, qu'à l'aide d'un dispositif approprié nous prélevions 1 cm³ d'un gaz, occupant un certain volume à température et pression normales, et que nous dénombrions toutes les molécules qui y sont contenues.

Répétons l'expérience un grand nombre de fois en extrayant

le gaz toujours au même endroit. Nous pourrons constater que bien que le nombre de molécules dénombrées successivement dans notre sonde de 1 cm^3 fluctue, ces fluctuations sont petites devant le nombre total de molécules contenues dans un volume de 1 cm^3. Nous pourrons calculer la valeur moyenne de la densité de notre gaz en faisant la somme de tous les nombres trouvés et en la divisant par le nombre d'essais. Mais nous aurions pu procéder autrement. En effectuant des prélèvements simultanés en différentes régions du volume occupé par le gaz, nous pourrions dénombrer les molécules dans chacun des prélèvements et en faire la moyenne.

Dans le premier cas on a procédé au calcul d'une valeur moyenne dans le temps et dans le second cas la détermination de la valeur moyenne correspondant à des régions distinctes du volume occupé par le gaz est une moyenne dans l'espace. Il importe de savoir si ces valeurs sont identiques. Tout intuitivement, il semblerait que les deux méthodes devraient fournir le même résultat. En effet, cette conclusion est un des principes fondamentaux de la mécanique statistique qui se trouve confirmé par l'expérience. Cependant, il n'existe aucune démonstration rigoureuse de ce principe et de ce fait il s'énonce comme un postulat : la moyenne dans le temps est égale à la moyenne dans l'espace.

Le caractère parfaitement désordonné des mouvements d'un grand nombre de particules interdit toute description du système qui comprendrait la définition de la position et de la vitesse de chaque particule. Mais comme les propriétés macroscopiques — volume, pression, température — se rapportent à un grand nombre de particules, leurs valeurs doivent être insensibles aux variations de l'état d'une molécule donnée. Cette remarque est d'une grande portée, car elle permet d'affirmer qu'un état macroscopique donné peut correspondre à un grand nombre d'états microscopiques distincts. Si nous pouvions fixer sur un film les positions qu'occupent successivement dans le temps les molécules gazeuses se trouvant dans un même volume, sous mêmes pression et température, ce film fournirait la caractéristique moléculaire de l'état macroscopique donné du gaz.

La seule répartition des particules dans l'espace ne peut suffire à en déterminer les propriétés. Pour arriver à une description plus précise, il faudrait indiquer, en plus des coordonnées des particules, leurs impulsions. En effet, connaissant l'impulsion d'une particule, nous pouvons déterminer aussi bien sa vitesse que son énergie cinétique, la décrire donc d'une manière plus complète. Convenons d'indiquer pour chaque particule trois valeurs de ses coordonnées (x, y, z) et trois valeurs des composantes de son impulsion le long de l'axe de coordonnées (p_x, p_y, p_z). Chaque particule sera donc caractérisée par six nombres que l'on appelle coordonnées d'un espace des phases à six dimensions ; bien entendu, l'emploi dans ce contexte du terme « espace » est tout conventionnel et n'affirme nullement qu'un tel espace hexadimensionnel existe réellement. Chaque point d'un tel espace correspond à un état déterminé d'une particule

caractérisée par une énergie, une position et une vitesse données. On pourrait fort bien pousser plus loin ce genre de raisonnement et bâtir un système de coordonnées à 6 N dimensions, où N est le nombre de particules (molécules) composant le système réel. Un tel espace porte le nom d'*espace* Γ ; son emploi est utile en ce que chaque point d'un tel espace caractérise l'état de tout le système de particules, étant donné que chaque point nous fournit les valeurs de trois coordonnées et de trois composantes de l'impulsion pour toutes les N particules du système.

Il s'ensuit que lorsque le système passe d'un état à un autre, les points figuratifs du système saturent une certaine partie de l'espace Γ. La totalité des différents états d'un système, pour lesquels le volume, la pression et la température demeurent constants, forment ce qu'on appelle *ensemble*.

L'équilibre thermodynamique est caractérisé par le fait qu'il peut être réalisé avec la même probabilité par l'un quelconque des états faisant partie de l'ensemble, autrement dit tout système thermodynamique fait partie d'un ensemble (ensemble dit microcanonique) invariable dans le temps. Comme il n'existe aucune preuve rigoureuse de ce que tous les états d'un ensemble soient également probables, cette affirmation doit être considérée comme un des postulats de la mécanique statistique.

Ce qui nous importe, à nous, c'est de mettre en évidence les relations entre une description macroscopique d'un système et ses caractéristiques statistiques. Il est évident que la thermodynamique statistique doit pouvoir fournir des critères de la possibilité de réalisation d'un processus donné. Pour une valeur donnée de l'énergie d'un système, la probabilité d'un certain état macroscopique est d'autant plus grande que le nombre des états microscopiques correspondants est plus élevé ; c'est aussi, par exemple, qu'une répartition uniforme des molécules d'un gaz dans tout le volume du récipient qu'il occupe est plus probable qu'une accumulation de ces molécules dans une région délimitée de ce volume. Le passage du second mode de répartition des molécules au premier mode correspond à une transition d'un état fort peu probable à un état de grande probabilité. C'est donc la croissance de la probabilité qui détermine le sens de l'évolution des processus naturels. Il en découle que nous devrions nous poser la question de savoir s'il existe un lien entre la probabilité et l'entropie. En admettant qu'un tel lien existe entre ces deux notions, nous ne ferions que confronter la valeur de l'entropie et le degré de désordre dans la répartition des particules.

Plus élevé est le degré de désordre que peut admettre l'état du système considéré, plus grande est la probabilité d'établissement de cet état et plus grande est son entropie. Lorsqu'un état d'un certain système ne peut être réalisé que par un nombre restreint de procédés, la valeur de l'entropie correspondant à cet état doit être faible. Remarquons que Planck postula qu'au zéro absolu l'entropie des corps cristallisés est nulle. Nous avons de bonnes raisons d'admettre

que l'état cristallin est un état parfaitement ordonné ne pouvant être réalisé que d'une seule manière. Nous savons d'autre part que l'entropie est une fonction additive, c.-à-d. que l'entropie d'un système complexe est la somme des entropies de ses constituants, tandis que la probabilité d'un événement complexe ne pouvant survenir que lorsque deux ou plusieurs événements indépendants se verront réaliser simultanément est proportionnelle au produit des probabilités de chacun de ces événements. Ces considérations permettent de prévoir que la relation recherchée entre probabilité et entropie doit se traduire par une fonction logarithmique telle qu'à une probabilité égale à l'unité doit correspondre une entropie nulle. Afin de progresser dans cette voie de raisonnements, il faudrait introduire la notion de probabilité thermodynamique. Mais pour ce faire nous aurons à surmonter une difficulté ayant un caractère de principe. En effet, il découle de nos raisonnements précédents que le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné devrait être infiniment grand, car il n'y a aucune raison d'admettre qu'une variation infiniment petite des coordonnées ou des impulsions des molécules ne conduise pas à un nouvel état microscopique. Quel serait alors le nombre d'états qu'il faudrait prendre en considération pour pouvoir juger de la probabilité de réalisation de tel ou tel autre état macroscopique?

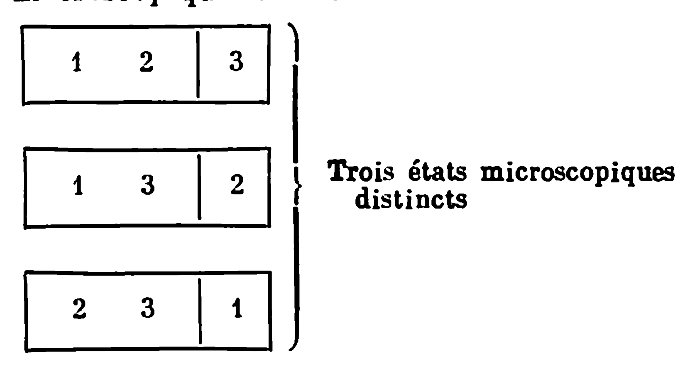
La mécanique statistique classique ne peut offrir une issue de cette impasse que par un procédé tout artificiel, tandis que toute la signification du problème ne devint évidente et logique qu'avec l'avènement de la mécanique statistique quantique.

La statistique classique procède de la manière suivante. L'espace des coordonnées et des impulsions, donc espace à six dimensions, est subdivisé en cellules d'étendue suffisamment petite pour qu'à l'intérieur de ces cellules de petits déplacements des points figurant l'état des molécules ne puissent donner lieu à l'établissement d'un nouvel état microscopique. Chacune de ces cellules renferme un nombre limité de points figuratifs, petit devant le nombre total de molécules, de sorte que tout l'espace des phases se trouve subdivisé en un grand nombre de petites cellules dont le volume n'est cependant pas fixé avec précision. L'utilisation de formules approchées permet de procéder à des calculs d'application en choisissant des cellules d'une dimension appropriée à chaque cas concret.

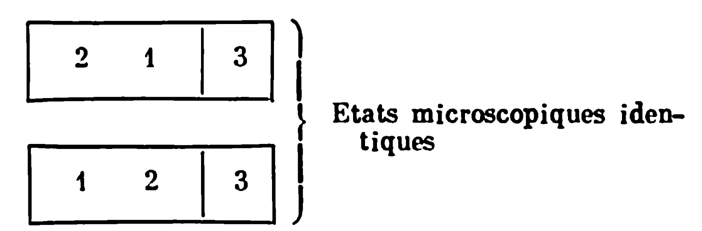
Le nombre de particules se trouvant logées dans les différentes cellules détermine l'état microscopique. Nous pouvons aborder maintenant le calcul du nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné.

Soit un groupe de molécules dont les coordonnées seraient dans les limites: x et $x + dx$, y et $y + dy$, z et $z + dz$, et les impulsions dans les limites: p_x et $p_x + dp_x$, p_y et $p_y + dp_y$, p_z et $p_z + dp_z$. Tout l'espace des phases se trouvera alors subdivisé en cellules ayant chacune un volume dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z et chaque cellule renfermera un nombre déterminé de molécules.

Boltzmann admettait que lorsqu'une particule passe d'une cellule dans une autre et que simultanément une autre particule passe de cette seconde cellule dans la première, nous aurons à considérer deux états différents. Supposons que trois particules peuvent occuper deux cellules. Représentons ces cellules par des rectangles et numérotons les particules. Posons que dans un état macroscopique donné la première cellule doit contenir deux particules et la seconde une seule particule. Dans ce cas, selon la conception de Boltzmann, nous pouvons réaliser trois états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné:



D'autre part, le fait de permuter les particules à l'intérieur d'une seule et même cellule ne doit pas conduire à un état microscopique différent:



Nous voyons donc que pour trouver le nombre d'états microscopiques distincts, correspondant à un état macroscopique donné, il suffit de diviser le nombre total de permutations possibles (3!) par le nombre de permutations que l'on peut réaliser à l'intérieur de chaque cellule, dans le cas présent 2! et 1! Nous obtenons ainsi $\frac{3!}{2!} = 3$. Cela signifie que l'état macroscopique considéré, caractérisé par le fait que la première cellule renferme deux molécules et la seconde n'en contient qu'une, peut être réalisé de trois manières, à savoir: la deuxième cellule peut contenir l'une des trois molécules 1, 2 ou 3, et la première, les deux molécules restantes, sans égard à leur position.

En généralisant ces considérations, nous arriverons à l'expression du nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné qui s'écrit:

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3! \ldots n_k!},$$

où N est le nombre total de particules; $n_1, n_2 \ldots n_k$, le nombre de particules renfermées dans la 1ère, 2e, 3e . . . cellules.

Dans le cas particulier, où toutes les molécules auraient été logées dans une seule cellule, le nombre d'états microscopiques serait égal à

$$\frac{N!}{n!} = 1 \text{ puisque ici } N = n.$$

Un tel état ne peut donc être réalisé que d'une manière unique.

On appelle *probabilité thermodynamique* le nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique donné:

$$W = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3! \ldots n_k!}.$$

Notons qu'en adoptant une telle définition de la probabilité, on doit s'attendre à ce qu'elle doive se traduire par de grands nombres. En utilisant l'approximation de Stirling, $n! = n^n \cdot e^{-n}$, qui est valable pour de grandes valeurs de n, nous pouvons simplifier l'expression ci-dessus et nous débarrasser des factorielles. En prenant les logarithmes des deux membres, nous aurons en définitive:

$$\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i.$$

La définition mathématique de la probabilité se distingue de sa définition thermodynamique. En effet, la *probabilité mathématique* est le rapport du nombre d'événements favorables au nombre total d'événements. Cependant, les règles d'addition et de multiplication des probabilités restent valables pour les probabilités thermodynamiques. Si un événement a une probabilité thermodynamique W_1 et un autre événement, indépendant du premier, possède une probabilité W_2, la probabilité de réalisation simultanée des deux événements sera: $W = W_1 \cdot W_2$.

Nous pouvons nous attaquer maintenant à l'étude du problème qui fit la gloire du grand physicien Boltzmann et qui porte sur l'établissement d'une relation entre la probabilité thermodynamique et l'entropie.

Notons tout d'abord que l'entropie d'un système complexe est la somme des entropies de ses constituants. Nous nous fixons pour tâche de déterminer dans l'équation générale $S = f(W)$ la fonction f. Soit un système comportant deux constituants indépendants dont les entropies sont S_1 et S_2. Nous pouvons écrire:

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{et} \quad W = W_1 \cdot W_2.$$

Puisque $S_1 = f(W_1)$ et $S_2 = f(W_2)$, $S = f(W_1) + f(W_2)$; mais pour $W = W_1 \cdot W_2$, nous aurons $f(W_1) + f(W_2) = f(W)$. Cette égalité ne peut être vraie que si la fonction f représente le logarithme, car ce n'est que dans ce cas que nous aurons $\ln W_1 + \ln W_2 =$

$= \ln W_1 \cdot W_2$. Il en résulte que la relation que nous recherchons s'exprime par l'équation

$$S = k \ln W + \text{const.}$$

La démonstration que nous avons adoptée n'est pas bien rigoureuse, mais conduit cependant à un résultat conforme à celui auquel on arrive par une étude plus stricte. Planck démontra que la constante additive de l'équation de Boltzmann est nulle. Quant au facteur constant k, on peut montrer qu'il est égal au rapport de la constante des gaz R au nombre d'Avogadro:

$$k = \frac{R}{N}.$$

L'équation de Boltzmann établit un lien entre la thermodynamique classique qui ne tient aucun compte de l'existence des atomes et molécules et les conceptions moléculaires traduites dans le langage de la statistique. Il est hors de doute que la signification physique de l'entropie apparaît beaucoup plus clairement dans l'interprétation de Boltzmann que dans des considérations de la thermodynamique.

En effet, il est notablement plus aisé de comprendre la portée de la notion d'entropie en tant que mesure du degré de désordre qu'en tant qu'une fonction dont le maximum définit l'état d'équilibre à volume et énergie interne constants, fonction qui croît chaque fois qu'un processus évolue d'une manière irréversible. Au point de vue des conceptions statistiques, l'accroissement d'entropie signifie tout simplement que le désordre s'établit de lui-même, tandis que toute ordonnance s'accompagne d'une dépense de travail, dont une partie se trouve employée à accroître encore davantage le désordre de la partie désordonnée du système et par là même à accroître son entropie. Il n'existe en effet aucune exclusive quant aux valeurs de l'entropie des constituants d'un système complexe: l'entropie peut croître dans un de ces constituants et décroître dans un autre. Ce qui importe, c'est que l'entropie du système en entier se trouve accrue du fait d'une transformation irréversible.

Cette déduction permet de mieux comprendre la nature des malentendus qui sont observés fréquemment lorsqu'on analyse le rôle que joue l'entropie dans les systèmes biologiques. Les biologistes, constatant l'existence de processus spontanés d'évolution et de perfectionnement des organismes vivants, ont parfois tendance à nier la validité du deuxième principe de la thermodynamique lorsqu'il s'agit de systèmes biologiques. Or, on doit se rappeler que lorsque dans une partie d'un système (là où se trouve une cellule ou un organisme vivant) on observe le développement des formes de la vie et un perfectionnement d'organisation, dans une autre partie de ce système se manifeste un accroissement d'entropie qui compense largement les effets du premier phénomène, qui est d'ailleurs irréversible.

Dans tout processus vital d'un organisme, tel que la nutrition ou la respiration, il se produit une dégradation de l'énergie renfermée dans la nourriture; la validité du deuxième principe de la thermodynamique ne peut être mise en doute lorsqu'il s'agit de sujets biologiques, mais on doit constater que la thermodynamique ne permet pas de prédéterminer la répartition caractéristique de l'entropie dans un système ouvert au sein duquel se forme et se développe la Vie.

Nous avons défini la probabilité thermodynamique par le nombre de procédés différents permettant de réaliser un état donné. Ce nombre peut être évalué à l'aide d'une formule fort simple, à condition d'admettre qu'à chaque état correspond une certaine répartition de points figuratifs dans les cellules. Il est alors indifférent que ces points figurent des molécules et les cellules, des volumes élémentaires au sein d'un gaz, ou que ces cellules appartiennent à un espace des phases dans lequel on répartit des points figuratifs: la formule permettant de déterminer le nombre des différentes répartitions des points figuratifs dans les cellules reste toujours valable. Mais la thermodynamique nous enseigne que l'entropie maximale correspond à l'état d'équilibre d'un système dont le nombre de particules et l'énergie sont constants. Nous imposons donc certaines restrictions à notre système: l'énergie totale et le nombre de particules doivent rester constants; on peut transposer les particules dans les cellules comme on voudra, mais tous les états que l'on obtiendra ainsi devront correspondre aux restrictions imposées.

Ainsi, la notion d'état d'un gaz doit nécessairement inclure les valeurs de l'énergie des particules réparties dans les cellules. On ne peut donc procéder au calcul de l'entropie en utilisant rien que la connaissance de la répartition des molécules dans de petits éléments de volume tridimensionnels que l'on forme mentalement en considérant le volume occupé par le gaz. A l'équilibre, les molécules se répartiront dans tous ces éléments de volume avec une densité uniforme. Afin de satisfaire aux trois conditions énumérées ci-dessus, nous devons déterminer le nombre de différents modes de répartition des points figuratifs dans l'espace des phases à six dimensions et trouver une loi qui nous permette de calculer le nombre de particules logées dans une cellule possédant une énergie donnée à l'équilibre. Autrement dit, il nous faut découvrir une fonction de répartition des particules.

Connaissant la fonction de répartition, nous pourrons calculer le nombre n de molécules ayant une valeur donnée de l'énergie E, ou bien encore nous pourrons déterminer le procédé mathématique permettant de trouver la valeur de n pour une valeur assignée de E.

Pour résoudre ce problème, nous userons de raisonnements basés sur les considérations les plus simples. Nous remarquerons tout d'abord que le système à étudier est à l'état d'équilibre, c.-à-d. que tous les processus spontanés qui pouvaient s'y produire se sont

achevés et que par conséquent l'entropie a atteint sa valeur maximale (on suppose que nous avons à faire à un système isolé). Imposons quelques restrictions à notre système.

Imposons que l'énergie totale du système et le nombre de particules qui le composent demeurent constants. Nous cherchons donc à déterminer une fonction de répartition dans un système où n_1 particules possèdent l'énergie ε_1, n_2 particules, l'énergie ε_2, n_3 particules, l'énergie ε_3, etc. Nous savons d'autre part que

$$\sum n_i = N, \qquad \sum n_i \varepsilon_i = E \quad \text{et} \quad S = \text{const.}$$

La transcription $\sum n_i \varepsilon_i = E$ signifie que l'énergie du système reste constante et provient de ce que, pour obtenir l'énergie totale du système, nous devons additionner les énergies de différents groupes de molécules:

$$n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \ldots = \sum n_i \varepsilon_i = E.$$

Nous pouvons relier la valeur de l'entropie au nombre n de molécules: $S = k \ln W$ et comme $\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i$,

$$S = k\,(N \ln N - \sum n_i \ln n_i).$$

La condition de constance de N, E et S signifie que leurs valeurs ne doivent pas varier. On pourra, par exemple, modifier la répartition de l'énergie, faire en sorte que certaines molécules acquièrent une énergie plus grande, à condition que d'autres molécules voient leur énergie diminuer d'autant. Que se passera-t-il dans ce système après une telle intervention si on l'abandonne à lui-même? Nous avons évidemment satisfait à la condition $N = \text{const}$ et $E = \text{const}$. Mais qu'en est-il de la condition $S = \text{const}$?

Pour que S demeure constante, il importe que $\sum n_i \ln n_i = \text{const}$, bien que certaines valeurs de n_i puissent varier.

Voyons maintenant de quelle manière $n_i \ln n_i$ pourrait varier en fonction de n. En différentiant $n \ln n = \text{const}$ par rapport à n, nous obtenons:

$$\frac{d}{dn}(n \ln n) = \ln n\, dn + n\frac{d \ln n}{dn} = \ln n \cdot dn + 1 = \ln n\, dn,$$

puisque généralement $\ln n$ est beaucoup plus grand que 1.

Nous pouvons remplacer le signe de différentiation par le signe de variation, car nous sommes en droit de faire varier n comme bon nous semble. La condition d'une entropie constante est donc:

$$\sum \ln n\, \delta n = 0.$$

Nous pourrons exprimer de même les conditions de constance de N et de E par les équations:

$$\sum \delta n = 0 \quad \text{et} \quad \sum \varepsilon_i \delta n_i = 0.$$

Il va de soi que nous pouvons fort bien réunir ces trois équations en une seule, pour cela il suffit de les additionner. Comme le deuxième

membre est identiquement nul, nous pourrons les multiplier toutes les trois par des coefficients constants *):

$$a\sum \delta n + b\sum \varepsilon_i \delta n_i + c\sum \ln n_i \delta n = 0;$$

en divisant tous les termes par c et en posant $\frac{a}{c} = \alpha$; $\frac{b}{c} = \beta$, nous obtenons:

$$\alpha\sum \delta n_i + \beta\sum \varepsilon_i \delta n_i + \sum \ln n_i \delta n_i = \sum \delta n_i (\alpha + \beta\varepsilon_i + \ln n_i) = 0.$$

Cette équation ne sera valable pour des valeurs quelconques de δn_i qu'à la condition que l'expression entre parenthèses soit nulle. C'est cette dernière remarque qui nous fournit le moyen de trouver la fonction de répartition.

En effet,

$$\alpha + \beta\varepsilon_i + \ln n_i = 0$$

signifie que

$$n_i = e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

Posons $e^{-\alpha} \equiv A$; nous écrirons alors $n_i = Ae^{-\beta\varepsilon_i}$ et ce sera notre fonction de répartition. On peut montrer que $\beta = \frac{1}{kT}$ et en conséquence l'équation de répartition de Boltzmann s'écrit:

$$n_i = Ae^{-\varepsilon_i/kT}.$$

C'est selon cette loi que se répartit l'énergie entre les particules du système lorsque celui-ci se trouve à l'équilibre stable et que son entropie est maximale.

Dans tous les cas où les molécules se trouvent dans des états énergétiques différents, la fonction de Boltzmann permet de déterminer la part des molécules possédant une valeur donnée de l'énergie ou, ce qui revient au même, d'obtenir la probabilité d'occupation d'un certain niveau d'énergie par une molécule.

Un problème de la plus haute importance en chimie est celui de la détermination des vitesses de la réaction. Nous démontrerons dans ce qui suit que pour qu'une molécule puisse entrer en réaction avec d'autres molécules, elle devra posséder une énergie déterminée (énergie dite d'activation). Pour calculer la quantité relative de molécules douées d'énergie d'activation, on utilisera la fonction de répartition de Boltzmann.

Dans la théorie des solutions on se trouve obligé de calculer les concentrations d'ions positifs et négatifs présents dans la zone d'action du champ d'un ion donné et ce calcul fait appel à l'équation de Boltzmann. Cette même équation se trouve à la base de la décou-

*) Notons que toutes les variations des valeurs de n_i ne peuvent être indépendantes. Les restrictions que nous avons imposées: $\sum n_i = N$ et $\sum n_i\varepsilon = E$ font voir que de toutes les valeurs de n_i deux valeurs ont été fixées arbitrairement. De ce fait, les coefficients doivent être choisis de telle façon que les variations de toutes les autres valeurs de n_i soient indépendantes les unes des autres.

verte de la fameuse équation de Maxwell exprimant la loi de la répartition des vitesses des molécules gazeuses. On utilisera également l'équation de Boltzmann pour calculer la densité d'un gaz à différentes altitudes, etc.

On ne saurait énumérer tous les problèmes pour la résolution desquels il est indispensable de connaître la répartition de Boltzmann, mais il en est un qui est particulièrement riche d'enseignements. Nous avons déjà fait voir que la thermodynamique statistique, à la différence de la thermodynamique classique, fait intervenir dans ses raisonnements l'existence réelle des atomes et molécules. L'état énergétique des atomes et molécules se trouve caractérisé lorsqu'on indique leurs vitesses de mouvement, les niveaux qu'occupent leurs électrons, leurs états oscillatoires, les niveaux d'énergie correspondant à leurs mouvements de rotation, etc. Il serait donc particulièrement intéressant de voir s'il ne serait pas possible de calculer les caractéristiques thermodynamiques de la matière et donc les constantes d'équilibre des réactions en partant des données caractérisant directement les atomes et molécules. En fait, nous pouvons obtenir ces données et avec toute précision souhaitable à l'aide de déterminations spectroscopiques. La méthode spectroscopique permet effectivement de caractériser les atomes et molécules et représente une précieuse source de données pour les calculs des équilibres chimiques. Pour pouvoir bien se rendre compte de la nature de ce problème, le lecteur devra prendre connaissance de la notion de somme d'états ou fonction de partition.

Considérons un système (ce pourrait être un gaz) comportant n_1 molécules d'énergie ε_1, n_2 molécules d'énergie ε_2, etc. Chacun des nombres n_1, n_2, etc., peut être représenté par application de l'équation de Boltzmann sous la forme:

$$n_i = Ae^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Nous sommes donc autorisé à considérer comme valable l'égalité:

$$N = \sum n_i = A \sum e^{-\varepsilon_i/kT} = Af, \qquad A = \frac{N}{f},$$

où nous avons posé

$$f = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

L'énergie totale de toutes les molécules est la somme des termes: $\sum n_i \varepsilon_i = E$; nous pouvons donc écrire:

$$E = \sum n_i \varepsilon_i = A \sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N \sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} = NkT^2 \frac{d \ln f}{dT}.$$

Remarquons que les deux grandeurs qui caractérisent l'énergie et le nombre de molécules peuvent être exprimées par des relations

faisant intervenir la somme $\sum e^{-\varepsilon_i/kT} \equiv f$ *). Cette somme est appelée *somme d'états* ou *fonction de partition* (ou encore *somme statistique*). Si le système comporte des niveaux d'énergie très peu différents, on peut additionner les termes $e^{-\varepsilon_i/kT}$ correspondants et mettre en facteur devant le terme $e^{-\varepsilon_i/kT}$ le nombre g_i représentant le nombre des termes additionnés. Ce nombre porte le nom de *poids statistique de l'état*. Aussi les fonctions de partition s'écrivent-elles sous la forme:

$$f \equiv \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Il va de soi que puisqu'on peut exprimer l'énergie et le nombre de molécules à l'aide de ces fonctions de partition, on pourra tout aussi bien exprimer toutes les autres grandeurs thermodynamiques à l'aide de ces mêmes fonctions de partition. Omettant les développements mathématiques correspondants, nous noterons, par exemple, que l'entropie peut s'exprimer en termes de la fonction de partition:

$$S = Nk \ln f + NkT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_v.$$

Quel avantage pourrons-nous tirer de ce mode de transcription et comment peut-on calculer la valeur de ces fonctions de partition dans chaque cas concret? Nous devons faire remarquer d'autre part que l'énergie de la molécule peut correspondre tout aussi bien à son énergie de rotation qu'à son énergie de vibration ou à l'énergie de ses électrons. A quel type d'énergie rapportons-nous nos raisonnements?

Il est remarquable que nous pouvons donner des réponses suffisamment exactes à toutes ces questions. En adoptant quelques hypothèses simplificatrices, nous pouvons évaluer sans difficultés majeures les fonctions de partition pour les gaz. Les calculs font intervenir les données des études spectroscopiques. Toute la valeur de ces calculs réside en ce que l'on arrive à exprimer les constantes d'équilibre en termes de fonctions de partition. En effet, la constante d'équilibre est directement liée à la valeur du travail produit lors d'une réaction (ou bien à la variation du potentiel thermodynamique) par la relation: $\Delta G^0 = RT \ln K$; donc tout calcul d'une fonction de partition établit une relation entre les études de l'équilibre chimique d'un système et ses caractéristiques spectroscopiques.

Nous nous trouvons donc dotés d'un nouveau procédé de vérification des données thermodynamiques, permettant d'évaluer les constantes d'équilibre en partant de données caractérisant la molécule.

---

*) Nous pouvons obtenir directement l'équation définissant l'énergie si nous remarquons que le numérateur est la dérivée par rapport à T du dénominateur multipliée par kT^2:

$$\frac{d \sum e^{-\varepsilon_i/kT}}{dT} = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \frac{\varepsilon}{kT^2}.$$

La grandeur $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ représente une mesure de la probabilité pour qu'une molécule possède l'énergie ε_i. S'il s'agit, par exemple, de l'énergie du système électronique de la molécule, il est évident que cette molécule pourra disposer en outre d'une énergie correspondant à une multitude de valeurs possibles de l'énergie de rotation. La probabilité pour qu'une molécule se trouve simultanément dans un état électronique donné et dans un état rotatoire donné est égale au produit des probabilités de ces deux événements que nous considérons indépendants l'un de l'autre (ce qui n'est vrai qu'approximativement). A l'aide de considérations en tout point analogues, nous pourrons affirmer que la probabilité pour qu'une molécule soit dans des états électronique, de rotation, de translation, de vibration donnés s'exprime par le produit des probabilités de chacun de ces états. La fonction de partition correspondant à chacun de ces types d'énergie exprime la probabilité pour que la molécule se trouve effectivement dans tel ou tel état de mouvement. La fonction de partition totale est égale au produit des fonctions de partition correspondant à chacun des types d'énergie considérés:

$$f_{tot} = f_{transl} \cdot f_{rot} \cdot f_{vibr} \cdot f_{él}.$$

Le calcul des fonctions de partition se réduit en fait à une addition de termes tels que $e^{-\varepsilon_i/kT}$ correspondant aux différents types d'énergie. Sans nous avancer dans les détails de ces calculs, nous nous contenterons de définir la fonction de partition du mouvement de translation dont nous aurons besoin dans ce qui suit.

Soit une particule se déplaçant le long d'un trajet de longueur l et possédant une impulsion p. Conformément à la théorie de de Broglie, nous pouvons affirmer que le processus ondulatoire (dont le carré de l'amplitude représente la probabilité de rencontrer la particule en un point donné), auquel est soumise la particule, se trouve caractérisé par une longueur d'onde λ telle que

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{et} \quad \frac{l}{\lambda/2} = n.$$

Cette dernière relation exprime que sur le trajet de longueur l on doit trouver un nombre entier de demi-longueurs d'onde.

Pour pouvoir calculer la fonction de partition, nous devons évaluer l'énergie ε de la particule et la valeur de $f = \sum e^{-\varepsilon/kT}$. Puisqu'il s'agit d'un mouvement de translation, les niveaux d'énergie sont répartis très près les uns des autres, ce qui nous permet de remplacer la sommation par une intégration *)

$$\int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}\, dn = f.$$

*) Nous pourrions arriver au même résultat par une voie plus directe, par application de l'équation de Schrödinger, mais cette dernière démonstration nous paraît moins évidente.

L'énergie est liée à l'impulsion par la relation

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Il en résulte donc:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m\left(\frac{2l}{n}\right)^2} = \frac{h^2n^2}{8ml^2};$$

$$f = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2n^2}{8ml^2kT}}\, dn.$$

Cette intégrale est connue en mathématiques sous le nom d'intégrale de Poisson $\int_0^\infty e^{-ax}dx$ et a pour solution $\sqrt{\frac{\pi}{a}}$, où $a = \frac{h^2}{8ml^2kT}$.

Nous trouvons la fonction de partition égale à

$$\int_0^\infty e^{-\frac{h^2n^2}{8ml^2kT}}\, dn = \sqrt{\frac{8\pi ml^2kT}{h^2}} = \frac{l}{h}(2\pi mkT)^{1/2}.$$

Si la particule se déplaçait non seulement le long d'un segment de droite (que nous pourrions fixer en l'identifiant à l'axe Ox) mais aussi dans l'espace tridimensionnel, sa position devrait être indiquée à l'aide de trois coordonnées; dans ce cas la probabilité de la rencontrer en un point de coordonnées données devrait être égale au produit de trois valeurs de la probabilité correspondant à chacune des coordonnées. De ce fait, la fonction de partition d'une particule se mouvant dans un volume $f^{(3)}$ est égale à

$$f^{(3)} = \frac{l^3}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h^3}\cdot V,$$

où $V = l^3$ est le volume à l'intérieur duquel se meut la particule.

La grandeur $\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$ a la dimension d'une concentration et représente donc la valeur de la fonction de partition rapportée à l'unité de volume. La fonction de partition totale (f_{tot}) est égale au produit des fonctions correspondant aux différents types d'énergie et comprend donc la valeur de f du mouvement de translation.

En divisant f_{tot} par le volume nous trouvons $\frac{f_{tot}}{V} = F$ rapporté à l'unité de volume. C'est précisément cette dernière grandeur, proportionelle à la concentration, que l'on utilisera dans les calculs de la constante d'équilibre.

Nous pouvons dès lors déterminer la constante d'équilibre d'une réaction $aA + bB = cC$ en remplaçant la concentration par les fonctions de partition:

$$K = \frac{F_C^c}{F_A^a \cdot F_B^b}.$$

Dans la théorie des vitesses des réactions chimiques, on admet généralement que la transformation des corps A et B en un produit final P comprend la formation d'un état transitoire X instable et constamment variable, mais tel que la vitesse de la réaction dépend de la valeur de la constante d'équilibre entre cet X et les corps initiaux. Connaissant les fonctions de partition, nous pouvons exprimer la constante d'équilibre K^* en termes de grandeurs connues et obtenir en fin de compte une relation importante autorisant le calcul approché des vitesses absolues des réactions chimiques:

$$A + B \longrightarrow X \longrightarrow P$$

$$K^* = \frac{F_X^*}{F_A \cdot F_B}.$$

En conclusion de ce paragraphe nous donnerons quelques explications sur le choix du niveau de référence par rapport auquel on évaluera les énergies figurant dans les fonctions de partition.

Soit une réaction simple $A \rightleftarrows B$; d'après l'équation ci-dessus, la constante d'équilibre s'écrira:

$$K = \frac{F_B}{F_A} = \frac{\sum g_B e^{-\varepsilon_B/kT}}{\sum g_A e^{-\varepsilon_A/kT}},$$

où g_A et g_B sont les poids statistiques.

Admettons pour simplifier que le déroulement de la réaction chimique ne s'accompagne que de la variation d'un seul type d'énergie; dans ce cas nous aurons à prendre en considération non plus un produit tel que $f_{\text{transl}} \cdot f_{\text{vibr}} \cdot f_{\text{électr}}$, mais une expression beaucoup plus simple ne comportant qu'une seule fonction de partition au numérateur et une seule fonction de partition au dénominateur.

Pour pouvoir effectuer un calcul réel, il importe de déterminer par rapport à quel niveau de référence on doit définir les valeurs des énergies ε_A et ε_B.

Prenons pour référence le niveau énergétique correspondant à l'état pour $T = 0°$.

Le corps A possède donc une énergie ε_A par rapport au niveau de référence. Une molécule A peut posséder différentes valeurs de l'énergie (représentées par des traits horizontaux fig. 50). C'est un de ces niveaux qui sera le niveau d'énergie à partir duquel se produira la transformation de la molécule A en molécule B.

La molécule B peut, elle aussi, posséder une énergie emmagasinée plus ou moins grande. Admettons que lorsque B vient de se former par la réaction $A \rightarrow B$, elle est douée d'une énergie ε'_B si on évalue

à partir du niveau de référence ou d'une énergie ε_B évaluée à partir du niveau énergétique le plus bas que puisse accomoder la molécule

$$\varepsilon'_B = \varepsilon_0 + \varepsilon_B.$$

$\Delta\varepsilon_0$ (voir fig. 50) représente la différence d'énergie entre les niveaux inférieurs des molécules A et B. Avec ces notations nous pouvons écrire :

$$F_B = \sum g_B e^{-\varepsilon_B/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT} \sum g_B e^{-\varepsilon'_B/kT}.$$

Du fait que ce genre de notation s'est généralisé, on met en facteur $e^{-\varepsilon_0/kT}$ dans l'équation de la constante d'équilibre afin de faire

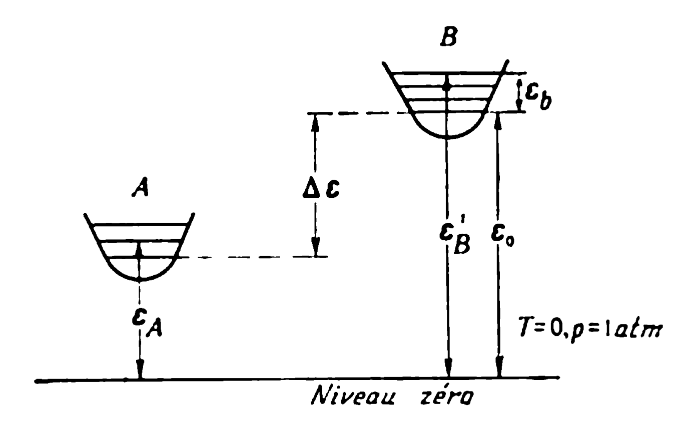


Fig. 50. Calcul des énergies par rapport au niveau zéro

ressortir que l'énergie ε_i est évaluée par rapport aux niveaux inférieurs des molécules participant à la réaction.

Lorsque les calculs portent sur des quantités de corps réagissants exprimées en moles, on désigne l'énergie par E_0. C'est ainsi que la constante d'équilibre d'un complexe activé X dans une réaction A + B → X → P s'écrira :

$$K = \frac{F^*}{F \cdot F_B} e^{-E_0/kT},$$

où F est la fonction de partition totale par unité de volume.

E_0 est l'énergie à 0 °K qu'il faut communiquer aux molécules A et B pour qu'elles soient en état d'entrer en réaction ; c'est donc l'énergie d'activation au zéro absolu. Nous avons déjà indiqué que l'on évalue les fonctions de partition en partant des données spectroscopiques ; quant à la valeur de E_0, on doit la définir par un procédé tout particulier.

Le développement de la mécanique des quanta et les études du comportement des corpuscules dont le mouvement est réglé par les lois du microcosme firent apparaître que la statistique de Boltzmann est somme toute d'une application assez limitée. En étudiant le comportement des électrons dans les métaux, nous aurons l'occasion de faire connaissance avec une autre fonction de répartition, mieux adoptée à cette étude que la fonction de Boltzmann.

12. Les états de la matière. L'état gazeux

Aux trois états physiques d'un corps: solide, liquide et gazeux, on doit adjoindre un quatrième état, le plasma (dont les caractères spécifiques seront esquissés dans ce qui suit).

Les différents états physiques se différencient par l'intensité et la nature des forces de liaison des particules ainsi que par le caractère des mouvements qu'elles effectuent. Ainsi, les molécules d'un gaz monoatomique sont animées d'un mouvement de translation, tandis que les particules constituant un solide cristallisé sont animées d'un mouvement oscillatoire.

De toutes les équations d'état utilisées pour décrire les propriétés des différentes formes d'existence d'un corps, l'équation d'état des gaz, se trouvant sous une pression faible et à une température suffisamment éloignée de leur température de condensation, est la plus simple. L'équation de Clapeyron-Mendéléev établit une relation simple entre la pression, le volume et le nombre de moles d'un gaz parfait :

$$pV = nRT.$$

Lorsqu'il s'agit d'un gaz réel, il devient nécessaire d'apporter à cette équation des corrections tenant compte de l'existence de forces d'interaction des molécules et du volume propre de celles-ci. Van der Waals posa que les forces d'attraction s'exerçant entre des molécules occupant deux éléments de volume, petits, égaux et choisis arbitrairement, sont proportionnelles au carré de la densité ou inversement proportionnelles au carré du volume occupé par une mole de gaz considéré. Le terme correctif tenant compte du volume propre des molécules est égal au quadruple de ce volume. Partant de ces considérations, Van der Waals proposa une équation d'état qui est encore aujourd'hui un exemple d'une belle réussite:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT,$$

où a est un coefficient de proportionnalité et b est un terme correctif, appelé covolume.

On doit cependant remarquer que l'équation de Van der Waals ne traduit la variation du volume d'un gaz réel en fonction de la température que d'une manière qualitative. Pour pouvoir effectuer un calcul précis, il est nécessaire d'apporter toute une série d'autres termes correctifs. On dispose actuellement d'un grand nombre d'équations d'état des gaz réels permettant d'obtenir de résultats suffisants dans tel ou tel intervalle de valeurs des variables.

Les molécules de gaz se meuvent d'une manière absolument chaotique et de ce fait la distribution de l'énergie entre les molécules ainsi que la distribution de leurs vitesses (et de leurs impulsions) peuvent être évaluées à l'aide de l'équation de Boltzmann. C. Maxwell effectua une étude magistrale de la loi de la répartition des

vitesses des molécules gazeuses. C'est la .raison pour laquelle l'équation déterminant la part des molécules possédant une vitesse comprise dans un intervalle donné des valeur est appelée *équation de Maxwell.* La statistique de Maxwell-Boltzmann permet d'évaluer la probabilité pour qu'une molécule de masse m soit animée d'une vitesse comprise entre u et $u + du$, soit

$$Ae^{-mu^2/kT} \cdot du.$$

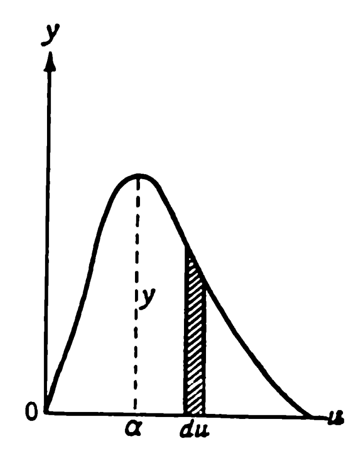


Fig. 51. Répartition maxwélienne des vitesses

Partant de là, on arrive à l'équation

$$y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{du} = \frac{4}{\alpha \sqrt[3]{\pi}} u^2 e^{-u^2/\alpha^2},$$

où α est une constante. Le sens physique de cette constante est qu'elle représente la vitesse la plus probable, c.-à-d. celle que possèdent le plus grand nombre de molécules. La figure 51 montre l'allure de la variation de y en fonction de u. Ce graphique montre que les molécules animées d'un mouvement très rapide ou très lent sont peu nombreuses; la majorité des molécules possèdent des vitesses comprises dans un intervalle restreint de valeurs de u.

L'équation ci-dessus peut encore être transcrite de la manière suivante:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x,$$

où v_x est la vitesse des molécules suivant l'axe des x. La répartition des molécules suivant leurs vitesses que fournit cette équation est une répartition stable, c'est donc une fonction de répartition caractérisant un état d'équilibre. Si un événement quelconque perturbe la répartition de Maxwell, on peut être certain que lorsque la source de perturbation cessera d'agir, la répartition initiale se restaurera spontanément.

13. La matière à l'état de plasma

Les physiciens appellent *plasma* un mélange intime d'ions atomiques ou moléculaires et d'électrons que l'on obtient lorsqu'on porte les gaz à une haute température.

Puisque tous les corps passent à l'état gazeux lorsqu'ils sont portés à une très haute température. on peut dire que par dissociation thermique tout corps peut être réduit à l'état de plasma.

Aux températures modérées, une partie des molécules peut subsister à l'état non dissocié. Ce n'est que par un échauffement intense que l'on arrive à provoquer l'ionisation et à détacher les électrons des

atomes ou des molécules. A température constante, il s'établit un équilibre entre les particules initiales, les ions et les électrons constituant le plasma. Dans le plasma le nombre de particules électropositives est égal au nombre de particules électronégatives, de sorte que le plasma est électriquement neutre. Cependant, au sein du plasma, on trouve de petites régions (petites devant le volume du plasma tout entier) où les concentrations des charges positives et négatives peuvent être inégales. L'inhomogénéité provoque un mouvement oscillatoire des charges au sein du plasma qui engendre les radiations électromagnétiques (fréquence de plasma).

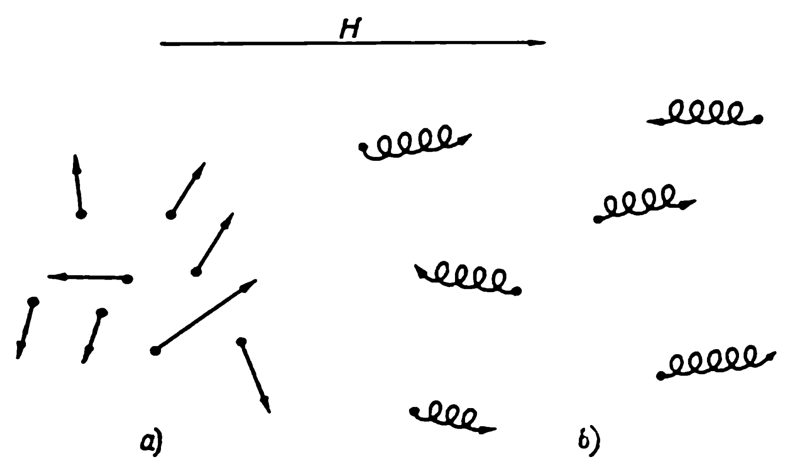


Fig. 52. Représentation schématique du mouvement des particules dans un plasma entièrement ionisé:

a) en l'absence de champ; b) en présence d'un fort champ magnétique (d'après L. Artzimovitch)

Les ions formés par détachement des électrons dans un plasma à température de l'ordre de 10 000 °K sont susceptibles d'entrer en réaction avec d'autres particules; c'est la raison pour laquelle on peut mettre en évidence l'existence de particules telles que CH_5^+ (fixation d'un proton sur une molécule de méthane), H_3^+ et même He_2^+ et Ne_2^+ dans le plasma de gaz inertes. L'ionisation thermique, qui donne naissance au plasma, est un processus jouant un rôle des plus importants dans le cosmos. Les très hautes températures qui règnent dans certaines étoiles et nébulosités font que la matière y existe à l'état de plasma. Les décharges électriques engendrent aussi le plasma dans les gaz raréfiés. Sous l'action d'un champ magnétique, les particules électrisées d'un plasma chaud tendent à décrire des trajectoires hélicoïdales (fig. 52). Notons que dans le plasma dit chaud, il ne subsiste aucune particule neutre, les molécules ne pouvant subsister que dans un plasma dont la température est de l'ordre de 10 000 °K. L'application d'un champ magnétique permet de contrôler dans une certaine mesure la configuration du plasma, on peut, par exemple, confiner le plasma dans des « pièges » ou réaliser son pincement.

Ces procédés spéciaux sont en voie d'élaboration afin de réaliser au sein du plasma très chaud les conditions propices à l'évolution de réactions nucléaires. La solution du problème des réactions de fusion nucléaire contrôlée est directement liée aux progrès des recherches dans le domaine du contrôle du plasma.

14. L'état liquide

Dans les liquides les distances entre molécules sont notablement plus courtes que dans les gaz, aussi les forces d'interaction se manifestent-elles très nettement. Van der Waals a tenu compte de l'existence de forces d'interaction des molécules gazeuses en introduisant dans son équation

$$(V-b)\left(p+\frac{a}{V^2}\right)=RT$$

le terme $\frac{a}{V^2}$ appelé pression interne. Or, tandis que dans les gaz raréfiés le terme $\frac{a}{V^2}$ est très faible par rapport à la pression p, dans les liquides au contraire on peut négliger la pression, étant donné que la pression interne $\frac{a}{V^2}$ y atteint des valeurs de l'ordre de dizaines de milliers d'atmosphères. De ce fait, le mouvement des molécules de liquide présente un caractère très particulier.

Nous ne disposons à l'heure actuelle d'aucune théorie complète de l'état liquide, mais le caractère physique général de la structure du liquide est bien établi. La structure des liquides est caractérisée par un ordre statistique à courte distance. Cela signifie qu'en moyenne les voisines d'une molécule donnée sont disposées d'une manière plus ou moins uniforme et non pas chaotique. Les études aux rayons X confirment cet état ordonné, car sur les diagrammes on observe les traces de l'interférence des rayons X, qui est cependant moins nette que dans le cas des corps cristallisés. De là on en est venu à considérer les liquides comme des corps quasi cristallisés; on tient pour valable qu'au sein des liquides des groupes de molécules régulièrement orientées se forment et se désagrègent constamment. Les molécules font partie d'un groupe donné pendant un temps relativement long, puis tantôt l'une tantôt l'autre molécule effectue un saut d'une longueur supérieure à la distance moyenne séparant deux molécules voisines. La molécule franchit alors une barrière de potentiel; entre deux sauts consécutifs elle est animée d'un mouvement oscillatoire (modèle de Frenkel).

Actuellement, on admet que la phase gazeuse elle-même comporte des éléments de structuration et que la transition entre l'état gazeux et l'état liquide est continue (ainsi que le présupposait Van der Waals).

Les résultats expérimentaux et les estimations théoriques montrent que les distances entre particules voisines dans un liquide sont presque identiques aux distances correspondantes dans les cristaux (I. Fisher). La fusion et l'élévation de température du liquide s'accompagne d'un accroissement de volume; cette dilatation provient non pas d'une augmentation des distances intermoléculaires, mais d'une diminution du nombre des plus proches voisins. Dans le cas de liquides simples portés à des températures assez proches de leurs points de fusion, le nombre des plus proches voisins d'une molécule donnée est un peu inférieur à la coordinence caractéristique des réseaux cristallins. Les coordinences que l'on observe dans les liquides ne sont pas constantes, les écarts maximums étant d'environ 40 %. La conception de l'état liquide comme d'un état réellement quasi cristallin aboutit à des théories dites des « réseaux spatiaux »; l'une d'elles admet que les molécules de liquide occupent des positions définies, les nœuds d'une maille, et ne peuvent se déplacer qu'à l'intérieur d'un petit volume élémentaire; la théorie postule que le nombre de mailles est supérieur au nombre de particules constituant le liquide, ce qui revient à admettre qu'un certain nombre de mailles restent vacantes (théorie cellulaire de Frenkel dite théorie lacunaire de l'état liquide). La présence de mailles vides ou lacunes perturbe évidemment l'agencement ordonné des molécules, et c'est ce qui distingue l'état liquide de l'état cristallin, ce dernier étant caractérisé par une ordonnance plus rigoureuse. I. Fisher estime que ce modèle physique est encore trop grossier, et qu'il pourrait être notablement raffiné par application aux liquides des méthodes de la mécanique statistique. En effet, des résultats fort intéressants peuvent être obtenus par des chercheurs qui appliquent à l'étude des liquides les méthodes des fonctions de corrélation (Bogolioubov, Born, Green). Lors de notre exposé sur les propriétés des gaz parfaits, nous avons noté que leurs propriétés thermodynamiques pouvaient être décrites en faisant appel aux fonctions de partition concernant les différents types de mouvement: de translation, de vibration, de rotation, etc. La grande complexité des interactions des particules d'un liquide fait que bien qu'on puisse en principe décrire les propriétés thermodynamiques des liquides à l'aide de l'intégrale de « configuration », les calculs concrets se heurtent à d'insurmontables difficultés.

15. Le corps solide

La stabilité d'un certain état d'un système se trouvant dans des conditions données dépend de la valeur du potentiel thermodynamique convenable. A pression et température constantes, l'état stable est celui qui possède la valeur la plus faible du potentiel isobare:

$$G=H-TS.$$

Posons la température constante; si l'entropie du système est accrue, la valeur de G sera faible même pour H élevé. C'est l'état qui se réalise dans les gaz : une entropie accrue tient à la répartition désordonnée des molécules, c.-à-d. à un grand taux de désordre. Dans le cas où l'entropie est faible, on ne peut ramener G à une valeur faible qu'à condition que H soit petit. Or, une entropie faible est caractéristique de l'état cristallin qui représente un état ordonné de la matière ; les cristaux sont donc stables malgré une valeur négligeable de H.

On peut donc conclure que les solides amorphes, pour lesquels l'agencement des particules est moins régulier, sont moins stables que les corps cristallisés et que la transformation de l'état amorphe en état cristallin s'accompagne d'un dégagement d'énergie *).

L'état cristallin, qui est commun à la plupart des corps, est caractérisé par un arrangement régulier de leurs constituants. Assimilant les atomes, ions et molécules à des sphères rigides (sans nous soucier pour le moment du comportement des électrons), nous devons les répartir dans un petit espace de telle manière que l'on puisse reconstituer la structure du cristal par simple translation de cet espace suivant les trois directions spatiales.

On peut définir deux modes d'assemblage compact des constituants sphériques. Le premier dit assemblage hexagonal se réalise de la manière suivante : disposons dans un plan autour d'une sphère donnée six autres sphères, toutes en contact les unes avec les autres ; disposons maintenant trois sphères au-dessus et trois autres sphères au-dessous de ce plan dans des positions telles que notre première sphère se trouve dans les creux des deux triplets supérieur et inférieur. Nous obtenons ainsi un assemblage compact hexagonal dans lequel chaque particule possède 12 voisins immédiats. En répétant l'opération décrite, c.-à-d. en plaçant dans le creux du triplet supérieur une sphère centrale entourée de six autres sphères, etc., nous obtenons un réseau hexagonal.

Le deuxième mode d'assemblage est le suivant : disposons autour d'une sphère donnée quatre autres sphères ; ces quatre sphères sont en contact avec la sphère centrale, mais ne le sont pas entre elles. Disposons maintenant au-dessus et au-dessous de ce plan deux jeux de quatre sphères qui vont se loger dans les creux entre les sphères du premier plan. Nous obtenons à nouveau un assemblage compact de 12 sphères, chacune d'elles étant en contact avec la sphère centrale et ses plus proches voisins. Cet assemblage correspond au *réseau cubique à faces centrées*. En fait, ces assemblages ne sont pas toujours aussi compacts que le voudraient les principes d'arrangement. Il existe d'autres systèmes d'arrangement des particules, tel le *réseau cubique centré* (réseau du chlorure de césium). L'édifice le plus simple est le réseau cubique constitué de sphères centrées aux

*) L'énergie est liée à l'enthalpie par la relation $H = U + pV$; les volumes molaires des corps amorphes et cristallisés sont peu différents.

sommets d'un cube; ce type de réseau est peu courant, il n'y a guère que le polonium qui forme des cristaux ayant ce réseau, ces cristaux ne sont d'ailleurs stables que dans certaines limites de température. Le mode de disposition des particules (atomes, ions, molécules) aux nœuds d'un réseau cristallin est prouvé par l'étude aux rayons X.

M. von Laue, A. Wulff et W. Bragg ont montré que puisque les longueurs d'onde des rayons X sont à l'échelle des distances interatomiques dans les corps cristallisés, il devient possible d'en calculer les distances réticulaires par la mesure des angles de diffraction. L'expérience de Bragg consistait à faire tomber sur un cristal un faisceau de rayons X monochromatique sous un angle d'incidence déterminé; les radiations électromagnétiques excitent des atomes constituant le cristal et sont diffusées et réfléchies par le cristal. Un rayon incident est réfléchi par un plan réticulaire et un autre rayon par un plan réticulaire sous-jacent situé à la distance réticulaire d du premier plan. Si la différence de marche entre les rayons réfléchis est égale à la longueur d'onde λ, les amplitudes des ondes s'ajoutent et l'intensité résultante se trouve accrue. L'équation de Bragg s'écrit alors:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi,$$

n étant un entier, d, la distance réticulaire, φ, l'angle de Bragg. Puisqu'on connaît λ et φ, on détermine d.

L'étude aux rayons X est actuellement bien au point et reste le moyen le plus sûr d'étude de la structure cristalline.

A la différence des gaz et des liquides où les particules ont toute latitude de parcourir des trajets importants, les déplacements des particules d'un cristal sont réduits à des oscillations. Un modèle suggestif du comportement des particules dans un cristal peut être réalisé à l'aide de billes reliées entre elles par des ressorts à boudin; ces billes ne pourront osciller qu'autour de certaines positions d'équilibre.

Supposant pour simplifier que ces oscillations soient harmoniques, on admet que la force de rappel agissant sur chaque particule est proportionnelle à l'élongation comptée à partir de la position d'équilibre:

$$f = -\alpha^2 x.$$

Nous pouvons écrire dans ce cas:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha^2 x,$$

m étant la masse de la particule. Cette équation différentielle a pour solution:

$$x = A_0 \cos \sqrt{\frac{\alpha^2}{m}}\, t = A_0 \cos \omega t \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{\alpha^2}{m}},$$

où ω est la vitesse angulaire; la fréquence d'oscillation est:

$$\nu=\frac{\omega}{2\pi}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha^2}{m}}.$$

La fréquence des oscillations d'un atome de fer, par exemple, vaudrait alors $3\cdot10^{13}$ Hz et leur amplitude, quelques centièmes d'angström. En réalité, on ne peut caractériser le comportement des atomes d'un réseau par une seule fréquence d'oscillation. Tout réseau est le siège de tout un spectre d'oscillations dont un certain nombre de basse fréquence sonore (phonons).

P. Debye effectua des calculs notablement plus élaborés qui fournirent une équation permettant de déterminer les capacités thermiques en fonction d'une température réduite. La température réduite θ est la température qui correspondrait au cas où l'énergie des atomes aurait été celle qui répond à une fréquence caractéristique maximale des oscillations:

$$k\theta = h\nu_{max},$$

k étant la constante de Boltzmann.

Les cristaux réels se distinguent des cristaux parfaits en ce qu'ils renferment différents défauts perturbant l'arrangement parfaitement régulier des particules. Ces défauts de périodicité exercent une grande influence sur les propriétés des cristaux, notamment sur leur résistance mécanique, leur conductibilité électrique, leur activité chimique.

Le pouvoir catalytique de nombreux catalyseurs cristallisés est également lié à la présence de défauts, car les centres actifs de leur surface sont souvent le siège des défauts de structure. Certains défauts tels que les dislocations jouent un rôle important dans la croissance des cristaux. Il est vraisemblable que les cristaux que l'on rencontre à l'état naturel ne seraient pas apparus ou ne pourraient croître à une vitesse suffisante s'ils ne comportaient pas des dislocations. C'est la raison pour laquelle l'étude de la nature et des propriétés des défauts attire l'attention des chercheurs travaillant dans différents domaines scientifiques.

L'agitation thermique des atomes d'un réseau et les fluctuations d'énergie suffisent déjà pour perturber la structure parfaite d'un édifice cristallin. Dans ces conditions le nombre des voisins immédiats ainsi que les distances interatomiques moyennes restent inchangés. Si l'on élimine un atome occupant un nœud du réseau, on crée un défaut ponctuel dénommé lacune. Les autres types de défauts ponctuels sont les atomes excédentaires de même nature que ceux du corps considéré, ainsi que les atomes d'impuretés incorporés dans les sites interstitiels du réseau ou se substituant aux atomes du réseau. Lorsqu'un atome situé sur la surface du cristal s'insère dans un site interstitiel, laissant derrière soi un site vacant, on obtient un

défaut dit de Frenkel. L'apparition de tels défauts s'accompagne souvent d'une perturbation de la densité électronique, c.-à-d. que ces défauts ponctuels sont à la fois des défauts électroniques.

Les défauts superficiels sont créés par des atomes en « excès », des sites vacants, des sites occupés par des atomes étrangers au cristal. On observe également des défauts beaucoup plus grossiers, des imperfections macroscopiques (fentes, blocs en mosaïque).

Les dislocations présentent un intérêt particulier. On distingue la dislocation coin et la dislocation vis. La première consiste en l'existence d'un demi-plan réticulaire compris entre deux plans infinis. La droite marquant l'arrêt du demi-plan (perpendiculaire au plan de la figure 53) constitue la ligne de dislocation (Ch. Wart, R. Thomson). La dislocation vis apparaît lorsque les atomes disposés dans un plan réticulaire sont déplacés de leurs positions normales. On trouve également dans les cristaux des dislocations mixtes. A la traction d'un solide (un fil par exemple), tant que la contrainte reste faible, nous n'observons que des déformations élastiques, caractérisées par le fait qu'après suppression de la contrainte, le corps reprend ses dimensions initiales. Lorsque la contrainte dépasse cependant une certaine limite, le corps acquiert une déformation permanente, dite déformation plastique. Les déformations plastiques ne sont pas homogènes et se traduisent par l'apparition de bandes de glissement; l'étude du mécanisme de ce type de déformation a permis de mettre en évidence la migration d'un grand nombre de dislocations. Ces notions sont particulièrement importantes pour le développement de la physique des métaux.

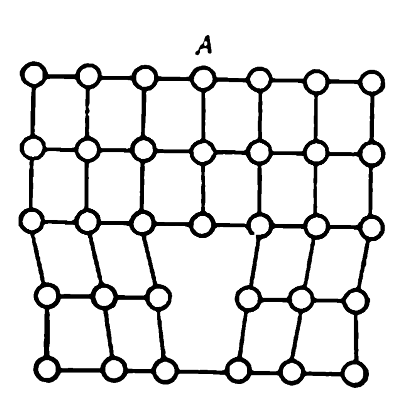


Fig. 53. Section d'un cristal comportant une dislocation coin

La région entourant la ligne de dislocation est fortement déformée (d'après Wart et Thomson)

La résistance mécanique et le comportement des métaux sous contrainte dépendent essentiellement de la présence des dislocations et cela laisserait supposer que les monocristaux de grande pureté devraient posséder la plus grande résistance. Le problème n'est cependant pas aussi simple; la résistance mécanique se trouve déterminée par le degré d'interaction des dislocations avec les autres imperfections du cristal de telle sorte que lorsque ces interactions sont suffisamment fortes, la migration des dislocations peut être stoppée. En conséquence, les monocristaux du fer pur se prêtent aisément à des déformations plastiques, tandis que l'acier allié au carbone, au chrome et à d'autres éléments d'alliage, présente une résistance mécanique des centaines de fois plus grande. Cet accroissement de la résistance mécanique de l'acier est dû à ce que les dislocations sont bloquées par les atomes d'impuretés et ne peuvent donc se déplacer.

16. Structure électronique des métaux, semiconducteurs et isolants

Dans la majorité des cas, les nuages électroniques des atomes constituant un solide interagissent plus ou moins vigoureusement. Les lois de la mécanique des quanta auxquelles se conforment les électrons du nuage électronique d'un atome isolé conservent toute leur importance lors de l'étude des solides. De même que dans un atome isolé, dans un corps solide on peut définir une suite de niveaux discrets, chacun d'eux ne pouvant être occupé que par deux électrons. Pour procéder à l'étude du comportement des électrons au sein d'un solide, on peut utiliser deux méthodes différentes : la première méthode dite des « liaisons fortes » suppose que l'énergie de liaison des électrons dans les atomes dépasse notablement l'énergie cinétique d'un électron en mouvement ; dans ce cas, la fonction d'onde des électrons liés aux atomes d'un solide se déduit des fonctions décrivant les atomes.

La deuxième méthode est dite des « liaisons faibles » ; on pose que l'électron peut se déplacer presque librement à travers l'édifice cristallin et que l'énergie de son interaction avec le réseau est faible. L'équation de Schrödinger devient alors applicable à condition de tenir compte du rôle perturbateur du champ électrique périodique créé par le réseau. Quelle que soit la méthode d'étude utilisée, on aboutit à une seule et même conclusion : les électrons occupent des niveaux d'énergie permis. En nous plaçant dans les conditions de l'approximation des liaisons fortes, la formation de bande de niveaux permis peut être démontrée en ne faisant appel qu'aux considérations les plus évidentes.

Lorsqu'on rapproche l'un de l'autre deux atomes d'hydrogène, chaque niveau d'énergie se dédouble. On aboutira au même résultat en prenant deux autres atomes analogues. Si au lieu de prendre deux atomes, nous en prendrons N, du fait de l'interaction de ces N atomes, chacun des niveaux permis s'élargit en bandes dont chacune contient N niveaux. En vertu du principe de Pauli, un niveau donné ne peut comporter que deux électrons. Donc des N niveaux existants $\frac{N}{2}$ niveaux seront occupés par des électrons et $\frac{N}{2}$ autres niveaux seront libres. La figure 54 montre des niveaux libres et occupés. Concentrons d'abord notre attention sur le schéma des niveaux d'énergie d'un métal. L'accroissement du nombre de niveaux permis résultant du rapprochement d'atomes initialement isolés se traduit par l'apparition de bandes d'énergie appartenant aux électrons s, p, etc. La largeur d'une bande de niveaux (non dégénérés) est indépendante du nombre de niveaux d'énergie, disposés très près les uns des autres, et l'ensemble de ces niveaux forme ce qu'on appelle *bande d'énergie*. La différence d'énergie de deux niveaux voisins est de l'ordre de 10^{-23} eV.

Physiquement, ce modèle correspond à une mise en commun des électrons, en ce sens que les électrons peuvent passer d'un atome

(ou plutôt d'un ion) à un autre par l'intermédiaire de niveaux demeurés libres. Cela ne concerne que les électrons de valence; les bandes d'énergie correspondant aux électrons situés à l'intérieur du nuage électronique sont d'autant plus étroites que les électrons correspon-

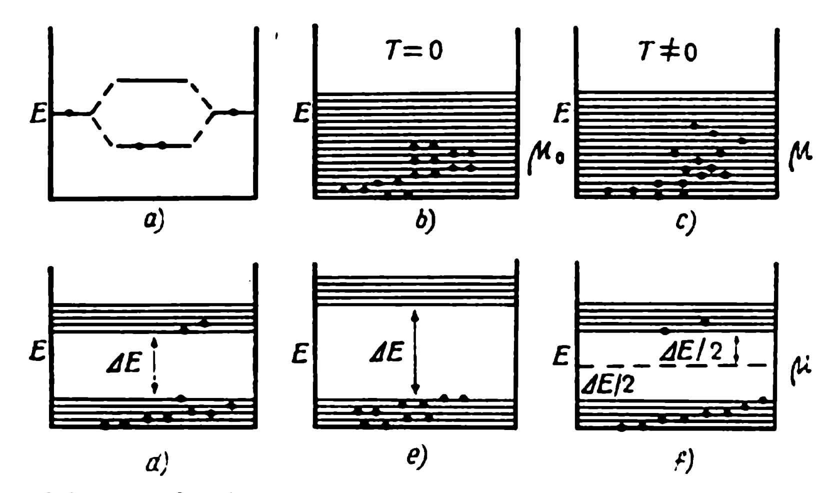


Fig. 54. Schémas de la répartition des électrons dans les métaux et les semiconducteurs:

a) en rapprochant l'un de l'autre deux atomes ne comportant chacun qu'un électron, on obtient deux niveaux d'énergie: les électrons représentés par de petits cercles occupent le niveau inférieur, le niveau supérieur restant vacant; b) le rapprochement mutuel de N atomes métalliques de même espèce donne naissance à N niveaux énergétiques; la moitié de ces niveaux $N/2$ est occupée par les électrons (à raison de deux électrons par niveau), l'autre moitié restant vacante. Ce schéma se rapporte au zéro absolu. Les niveaux supérieurs forment la bande de conduction et les niveaux inférieurs la bande de valence. Le bord supérieur de la bande de valence correspond à l'énergie de Fermi μ_0; c) aux températures supérieures au zéro absolu, une partie des électrons passent dans la bande de conduction; d) dans un semiconducteur, les bandes de conduction et de valence sont séparées par une bande « interdite » ΔE; e) cas d'un diélectrique, la largeur de la bande interdite est notablement plus grande que dans le cas précédent; f) le niveau de Fermi d'un semiconducteur est situé au milieu de la bande interdite

dants sont plus fortement liés au noyau. Les électrons des couches intérieures ne sont donc nullement mis en commun, chacun d'eux est fortement attaché au noyau de leur atome particulier. Si toutes les couches électroniques internes d'un atome sont remplies, la bande énergétique ne comporte que les électrons appartenant à une seule et même couche *s*, c.-à-d. à la couche des électrons de valence. Si par contre une couche électronique interne n'est pas entièrement remplie (c.-à-d. comporte moins d'électrons qu'elle pourrait contenir), elle jouera également le rôle d'une couche d'électrons de valence, et ses électrons participeront à la formation d'une bande d'énergie. La couche électronique des métaux de transition se remplit progressivement d'électrons lorsqu'on passe du scandium au cuivre; la structure de bandes de ces métaux comporte donc en plus d'une bande d'électrons *s* une bande d'électrons *d* *).

*) Dans les cristaux ioniques, constitués d'atomes hétérogènes, les électrons peuvent passer d'une bande de grande énergie dans une bande d'énergie plus faible. Ainsi, dans le chlorure de sodium, les électrons des atomes de sodium quittent le niveau 3*s* et passent au niveau 3*p* du chlore, car le niveau 3*p* est disposé à 6 eV au-dessous du niveau 3*s* du sodium.

Les métaux de transition se distinguent des éléments métalliques ordinaires en ce que leurs bandes *s*, *d* et *p* se recouvrent. De ce fait, les éléments à couche *d* partiellement occupée peuvent se comporter tantôt comme donneurs, tantôt comme accepteurs d'électrons, tandis que les métaux ordinaires, le sodium par exemple, ne fonctionnent que comme donneurs d'électrons. La structure de bandes du nickel (élément de transition) est telle que les bandes $4s$ et $3d$ se recouvrent; la bande $4s$ est notablement plus large que la bande $3d$; chaque atome fournit 10 électrons pour peupler ces bandes, mais les électrons peuvent passer de la bande $4s$ dans la bande $3d$; la bande $3d$ du nickel, du cobalt et du fer est normalement vide, de sorte que de telles transitions d'électrons provoquent une variation de la concentration des places vides ou trous. L. Pauling estime que les électrons de ces deux bandes participent à l'établissement de liaisons covalentes entre les atomes de ces métaux (ces électrons sont caractérisés par des orbitales hybrides *d*, *s* et *p*). Les électrons autres que ceux qui participent aux liaisons chimiques jouent un rôle actif dans la chimisorption et la catalyse et déterminent le paramagnétisme des métaux.

Les métaux alcalins du groupe I se transforment en ions en cédant leur unique électron de valence *s*. Le recouvrement des fonctions orbitales p^6 renforce l'énergie de liaison et comme ces fonctions orbitales sont orthogonales, leur recouvrement contribue à imposer une structure cristalline déterminée qui est un réseau cubique centré. Les atomes d'éléments appartenant au sous-groupe principal du groupe II mettent en commun deux électrons, tandis que les atomes d'éléments du groupe III, tel l'aluminium, ne peuvent mettre en commun la totalité de leurs électrons de valence, car le troisième potentiel d'ionisation de l'atome d'aluminium est tellement élevé que deux électrons seulement sont collectivisés. Leur structure cristalline est un réseau cubique à faces centrées. Les atomes d'éléments du groupe IV n'abandonnent que deux des quatre électrons de valence. L'étain β, variété allotropique à conduction métallique, se forme au-dessus de 13 °C par rupture des liaisons covalentes et libération d'électrons, ce qui confère à l'étain un caractère métallique. L'augmentation du nombre d'électrons de valence est le facteur favorisant la prédominance de la liaison covalente.

Par contre, à mesure qu'augmente le nombre d'électrons profonds et que s'affaiblit la force d'attachement des électrons périphériques au noyau, on constate un renforcement du caractère métallique de l'état cristallin. Dans le cas des métaux lourds, les liaisons interatomiques sont déterminées essentiellement par la communauté électronique. Dans les périodes longues, où la couche *d* se remplit progressivement d'électrons, les électrons de valence de la

couche extérieure sont tous mis en commun. Dans les réseaux du scandium, de l'yttrium et du lanthane, aux basses températures, ne sont collectivisés que trois électrons par atome, tandis qu'aux hautes températures tous les électrons *s* et *d* sont mis en commun, ce qui se manifeste par l'apparition de réseaux centrés caractérisés par des liaisons interatomiques dirigées (Grigorovitch). Lorsque le nombre d'électrons présents dans la couche extérieure dépasse six, une partie seulement des électrons des orbitales *d* des métaux de transition est libérée. Les atomes de cuivre, d'argent et d'or ne cèdent qu'un seul électron, le manganèse, le fer, le cobalt en libèrent deux, etc. Dans les réseaux du cadmium, du zinc et du mercure, le caractère covalent des liaisons intermétalliques se manifeste nettement. Au point de vue du type de liaison, ces éléments marquent la transition entre les éléments métalliques et les éléments métalloïdes.

On peut interpréter qualitativement l'inertie chimique des éléments clôturant les périodes par le fait que les réseaux cristallins de ces éléments présentent des liaisons interatomiques dirigées, de caractère covalent, tandis que dans le cas des éléments de début des périodes *d* la liaison interatomique est purement métallique.

L'étude quantomécanique du comportement des électrons dans les solides (notamment dans les métaux) permit de démontrer qu'il existe une différence essentielle entre le comportement du « gaz » électronique et celui d'un ensemble de molécules gazeuses. Cette différence réside en ce que la fonction à l'aide de laquelle on détermine la probabilité de rencontrer un électron sur un niveau énergétique donné d'un cristal métallique n'est pas la même que celle qui permet de calculer la probabilité d'un état énergétique donné d'une molécule gazeuse. Ce n'est qu'aux très hautes températures (de l'ordre de centaines de milliers de degrés) que les électrons commencent à fonctionner d'une manière analogue à celle des molécules gazeuses. On dit que le « gaz » électronique des métaux est « dégénéré »; la dégénérescence se manifeste d'une manière particulièrement nette à $T = 0$ °K, mais même à la température ambiante, on ne peut caractériser les électrons par la fonction de Boltzmann; Fermi a utilisé une autre fonction de répartition, telle que

$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}},$$

E étant le niveau d'énergie considéré et μ le potentiel chimique de l'électron. Le potentiel chimique de l'électron, à p et T constantes, est égal à la valeur du potentiel isobare G rapporté à un électron (G mesure l'aptitude du système à produire un travail utile); μ est donc une moyenne. Notons le caractère tout particulier de

cette nouvelle fonction de répartition. Pour $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$ supérieur à l'unité. cette fonction se réduit à la fonction de Boltzmann *):

$$e^{-\frac{(E-\mu)}{kT}} = Ae^{\frac{-E}{kT}}.$$

D'autre part, si $E = \mu$ et $T \neq 0$, le dénominateur de l'équation de Fermi sera égal à 2; donc, la probabilité de réaliser des états dont l'énergie est égale au potentiel chimique est de $\frac{1}{2}$. Le niveau d'énergie égale au potentiel chimique des électrons est appelé niveau de Fermi. Le potentiel chimique de l'électron joue le rôle principal dans tous les processus s'accompagnant d'un transfert d'électrons. Il suffit de nous rappeler que la différence de potentiel chimique d'un constituant se présentant dans deux phases en contact détermine la possibilité de transfert de ce constituant d'une phase à l'autre et que l'égalité des valeurs du potentiel chimique caractérise l'état d'équilibre. C'est la raison pour laquelle les théories électroniques modernes de la catalyse sont fondées sur l'étude de la position du niveau de Fermi dans les catalyseurs.

Au zéro absolu, la fonction de Fermi est définie par le signe de la différence $E - \mu$. Si le niveau énergétique E est situé au-dessus du niveau de Fermi, c.-à-d. $E > \mu$, la fonction f sera identiquement nulle (le dénominateur tend vers l'infini pour $T \to 0$). Donc à $T = 0$, tous les niveaux énergétiques situés au-dessus du niveau de Fermi sont vides, le niveau de Fermi marque la limite supérieure de la bande remplie (μ_0), et tous les électrons occupent les niveaux des plus faibles énergies. Si nous considérerons maintenant le cas où $E < \mu$ pour $T = 0$, le dénominateur de la fonction sera égal à l'unité et la fonction f elle-même sera unitaire. Dans ce cas tous les niveaux situés au-dessous du niveau de Fermi sont peuplés et la probabilité de rencontrer un électron sur n'importe lequel de ces niveaux est égale à l'unité, ce qui correspond à une certitude.

On peut donc en conclure que même au zéro absolu les électrons possèdent une énergie cinétique déterminée; on démontre qu'en moyenne elle est égale à 5,4 eV.

La répartition énergétique des électrons d'un semiconducteur obéit à la statistique de Fermi. Il existe un grand nombre de corps solides qui appartiennent à la classe des semiconducteurs. Nous trouvons des semiconducteurs aussi bien parmi les corps simples (germanium, silicium) que parmi les corps composés tels que les oxydes (oxydes de zinc, de nickel, de cuivre), les sulfures (sulfure

---

*) Cela se produit lorsque $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$. Le calcul montre que le système cesse d'être dégénéré pour $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{n} \gg 1$, c.-à-d. pour T grande ou pour n faible, n est la concentration des électrons. Dans les semiconducteurs, la concentration des porteurs de charge est notablement plus faible que dans les métaux, aussi ne sont-ils généralement pas dégénérés dans les conditions usuelles.

de zinc), les séléniures, etc. La différence entre les métaux et les semiconducteurs se traduit par l'existence dans la structure de bandes des semiconducteurs d'une bande d'énergie interdite, qui en général n'est pas très grande par rapport à la valeur de kT *).

La notion de bandes d'énergie interdites signifie que les électrons ne peuvent posséder certaines valeurs de l'énergie, ce qui se traduit sur le diagramme énergétique d'un semiconducteur (voir fig. 54, *d*), où des traits horizontaux marquent les valeurs de l'énergie, par l'existence d'une bande d'énergie interdite située entre la bande de valence (électrons liés) et la bande de conduction (électrons libres). La signification physique d'une telle structure de bandes est que pour arracher un électron qui assure la liaison chimique d'un atome donné avec ses voisins et pour l'attacher à un autre atome éloigné du premier, il faut dépenser une certaine énergie égale à la largeur de la bande d'énergie interdite. L'électron une fois arraché et qui se trouve au voisinage de l'atome dont toutes les liaisons sont saturées peut alors se déplacer librement à travers le réseau et est donc rendu un électron de conduction. L'électron laisse derrière lui une lacune (trou) qui est mobile et se comporte comme une charge positive. La largeur de la bande interdite des semiconducteurs est si faible que l'énergie de l'agitation thermique suffit pour faire passer une partie des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction.

Dans les diélectriques ou les isolants la largeur de la bande interdite est tellement grande devant kT que dans les conditions usuelles la bande de conduction ne renferme pas d'électrons et de ce fait les diélectriques ne sont pas conducteurs de l'électricité (fig. 54, *e*).

On dit qu'un semiconducteur est intrinsèque si les électrons de conduction proviennent uniquement de la bande de valence. Il est possible que le cristal semiconducteur renferme des atomes d'impuretés, capables de faire apparaître des niveaux d'énergie supplémentaires ; si par exemple, les niveaux dus aux impuretés sont disposés à proximité du bord inférieur de la bande de conduction et que les atomes d'impuretés puissent se comporter comme donneurs d'électrons, la conductibilité électrique de ce semiconducteur sera essentiellement déterminée par l'existence de ces niveaux supplémentaires. La conduction intrinsèque ne peut s'observer dans le germanium que si la concentration d'impuretés est de 10^{-6} % environ. On peut démontrer que dans les semiconducteurs intrinsèques le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite. En général, la position du niveau de Fermi varie peu en fonction de la température et on peut admettre (à quelques exceptions près) qu'à toute température le niveau de Fermi occupe la même position μ_0 qu'au zéro absolu (fig. 54, *f*).

Le deuxième procédé d'étude du comportement des électrons dans un réseau cristallin tient évidemment compte des lois de la mécani-

*) kT mesure l'énergie de l'agitation thermique des molécules.

que quantique, mais ceci en considérant le mouvement de l'électron comme un processus ondulatoire se propageant entre les plans réticulaires du réseau.

Ce procédé permet de saisir toute la portée de l'idée que la « particule se comporte comme une onde ». Dans les cristaux métalliques les atomes sont répartis dans des plans réticulaires, de sorte qu'entre ces plans on ne trouve aucun atome. Considérons un électron se mouvant entre deux plans réticulaires. Plus sa vitesse est élevée, plus courte est la longueur de l'onde associée. Il peut donc se produire que la distance interréticulaire correspondra à un nombre entier de demi-longueurs d'onde et que l'onde associée à l'électron pourra se réfléchir sur les plans réticulaires, alors la superposition de l'onde réfléchie donnera lieu à l'apparition d'un système d'ondes stationnaires. Cela veut dire qu'un électron doué d'une énergie donnée se trouvera localisé dans une certaine zone qu'il ne pourra plus quitter. Si son énergie est inférieure et la longueur de l'onde associée est supérieure à cette valeur, on ne pourra donc observer de réflexion. C'est le cas des métaux alcalins, dans le sodium notamment la longueur de l'onde associée (≈ 7 Å) est supérieure à la distance interréticulaire maximale ($\approx 3,6$ Å), et de ce fait l'électron peut, partant d'un point donné, se déplacer aussi loin qu'il le voudra. Lorsqu'un électron d'un métal est soumis à l'action d'un champ électrique, sa vitesse dans la direction du champ électrique se trouve accrue, la longueur de l'onde associée devient plus petite et il pourra se produire que l'électron se trouvera pris au « piège ». Une fois piégé, il devra effectuer des mouvements de va-et-vient comme le fait l'onde stationnaire. A certains moments, l'électron effectuera donc des mouvements dans un sens incompatible avec sa charge négative.

17. Les semiconducteurs organiques

Sont semiconducteurs les composés organiques de faible masse moléculaire comportant des liaisons conjuguées, tels les colorants organiques, les composés à noyaux aromatiques condensés (de même que les charbons), les complexes à transfert de charge les polymères à liaisons conjuguées (polyvinylène, polyphénylène, polyarylènequino nes, polyarylène-polyacétylène, polyacrylonitrile, polyaminoquinones, polypyrrol, noir d'anilines, polyphtalocyanines, polyferrocènes, etc.). Les liaisons conjuguées en chaîne des composés semiconducteurs peuvent comporter des atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre. D'autres composés semiconducteurs sont des polymères coordinateurs (de fer, de cuivre, de cobalt, de nickel, de magnésium, de zinc, de mercure, de cadmium).

Les produits obtenus par irradiation et traitement thermique des polyéthylènes sont également semiconducteurs.

La structure électronique de tous ces composés se caractérise par des liaisons conjuguées d'électrons π. Entre les groupes renfermant

des électrons π conjugués peuvent exister des ponts, de sorte que la délocalisation électronique d'un électron célibataire ne se manifeste que dans les limites d'un segment d'une chaîne ne comportant que 2 à 7 monomères. Selon A. Doulov, la faible longueur d'une chaîne à conjugaison continue est un indice témoignant en faveur d'une structure électronique commune à tous les semiconducteurs organiques, puisque cette longueur est de l'ordre de celle que l'on trouve dans les systèmes conjugués de composés semiconducteurs de faible masse moléculaire.

La conductivité électrique des semiconducteurs organiques varie dans de larges limites : de 10^2 à 10^{-15} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$.

En général, tous ces corps forment un réseau moléculaire lâche. Lors de la fusion subsistent des formations stables qui font apparaître une masse amorphe au sein de laquelle certaines réactions auxquelles participent les électrons se déroulent plus aisément que dans le réseau cristallin.

A mesure que la température croît, la conduction croît selon une loi exponentielle. La conduction est de caractère électronique et non ionique, puisqu'après passage d'un courant on ne constate aucune trace de polarisation. Dans la majorité des cas les porteurs de courant sont négatifs, c.-à-d. des électrons, bien que la conduction par trous soit également possible. La conduction par trous est probablement due à une adsorption d'oxygène.

Un assemblage compact et régulier de chaînes polymères dans un réseau cristallin favorise les interactions intermoléculaires et la conductibilité électrique. D'autre part, les traitements thermiques qui dégradent les cristaux moléculaires font apparaître parfois une structure spécifique peu ordonnée, mais où le nombre de liaisons conjuguées multilatérales se trouve accru, ce qui se traduit par une amélioration des propriétés électriques.

Dans un polymère renfermant une longue chaîne de polyène, on peut, grâce à des substitutions, faire apparaître un état excité tout le long de la chaîne, qui pourrait donner lieu à l'apparition de supraconductivité à la température ambiante (Little).

Les semiconducteurs organiques qui sont des composés à liaisons conjuguées donnent lieu à un phénomène de R.P.E. (présence de pics sur les diagrammes). L'origine de ce phénomène donne lieu à différentes interprétations ; A. Berlin admet que le phénomène pourrait être dû à l'existence d'un triplet qui serait stable dans les grands radicaux ; d'autres chercheurs avancent des arguments en faveur d'une interprétation du phénomène de résonance basée sur l'idée d'un transfert de charge entre molécules voisines ou encore de la capture d'une charge par des molécules ou des imperfections du réseau (L. Blumenfeld, V. Benderski).

Le mécanisme de la conductibilité électrique des semiconducteurs organiques n'est pas encore bien établi. Il est vraisemblable qu'un rôle important doit être attribué à la conduction par sauts entre régions conjuguées π ; à l'intérieur de celles-ci les électrons se

meuvent librement, mais elles sont séparées l'une de l'autre par une barrière d'activation que l'électron doit franchir. Cette barrière représente une région à structure désordonnée où manquent les liaisons conjuguées.

18. Les cristaux liquides

Dans un réseau cristallin normal les particules sont ancrées à des nœuds et ne peuvent effectuer que des mouvements oscillatoires. Mais dans certaines conditions, on voit apparaître des corps très particuliers dans lesquels les particules se disposent dans une série de plans sensiblement parallèles et équidistants, mais dans chacun de ces plans elles se déplacent librement et sont réparties sans ordre. Il est également possible que lorsque les centres de gravité des molécules soient répartis sans ordre, les molécules allongées s'orientent suivant une certaine direction. L'état de ces corps ne correspond ni à un état parfaitement désordonné, ni à l'état cristallin ordonné. On connaît actuellement près de 3 000 corps possédant des propriétés permettant de les considérer comme des cristaux liquides (Tchistiakov). Les molécules de tous ces corps sont plus ou moins allongées et rigides ; entre les molécules s'exercent de faibles forces d'échange, suffisantes cependant pour produire spontanément des accumulations de molécules sensiblement orientées. D'après Friedel, les deux types d'orientation pourraient être observés : l'état smectique (stratification de molécules filiformes) et l'état nématique (orientation filiforme de molécules sans stratification). Un désordre absolu dans la disposition des molécules correspond à l'état amorphe, un ordre régulier accompagné d'une stricte limitation de la mobilité des molécules dans toutes les directions correspond à l'état cristallin. Les cristaux liquides représentent donc des formes intermédiaires, des formes correspondant à un état mésomorphe.

On obtient des cristaux liquides en dissolvant dans de l'eau de l'acétate de cholestérol, de l'oléate de potassium ou d'ammonium, de l'éther éthylique de l'acide *para*-azoxybenzoïque, divers lipides etc. Ces cristaux liquides possèdent de curieuses propriétés électriques, optiques et magnétiques et devraient, semble-t-il, jouer un rôle important en biologie.

L'enveloppe miélinique des nerfs composée de plusieurs couches de molécules protéiques et lipidiques possède une structure smectique. Les diverses unités structurales des cellules ont une constitution du même type ; toutes ces unités structurales telles que la mitochondrie, le réseau endoplasmatique, les ribosomes, comportent des membranes possédant une structure smectique dans laquelle les molécules protéiques alternent avec différents lipides. L'extraordinaire mobilité des structures smectiques se manifeste dans l'activité des fibres musculaires dont la structure est analogue à celle des cristaux liquides. Les différentes couches d'une structure smectique peuvent glisser les unes par rapport aux autres sans que le type géné-

ral de la structure s'en trouve altéré. Les qualités dynamiques de tous les constituants d'une cellule se manifestent à tous les niveaux. Dans les systèmes biologiques un échange continu se manifeste aussi bien au niveau de la molécule qu'au niveau des formations hypermoléculaires. A ce point de vue les cristaux smectiques et nématiques, souples et mobiles, offrent de grands avantages et sont tout naturellement devenus une des formes d'existence des structures cellulaires et subcellulaires.

Tout dérèglement de leur formation entraîne un dérèglement des fonctions correspondantes de l'organisme vivant. C'est ainsi que l'apparition dans le sang de cristaux liquides des éthers de cholestérol est probablement à l'origine de l'obésité, de la formation de dépôts graisseux dans l'aorte et le foie, de l'opacité de la cornée (S. Khalatov).

DEUXIÈME PARTIE

LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

Chapitre premier

LES PRINCIPES DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

1. Vitesse, ordre et molécularité des réactions. La loi d'action de masse

La chimie étudie non seulement les propriétés et la structure des corps, mais aussi les transformations des corps que l'on appelle des *réactions chimiques*. La partie de la chimie qui s'occupe du déroulement dans le temps des processus chimiques s'appelle la *cinétique chimique*. L'objet principal de la cinétique chimique est à étudier les relations entre les concentrations des corps mis en jeu et les vitesses des réactions.

Les vitesses des réactions chimiques sont très différentes. Ainsi, la durée d'une explosion est mesurée en millionièmes de seconde, tandis que la transformation du bois en charbons fossiles est tellement longue qu'on n'arrive à observer le résultat de cette transformation qu'après de nombreuses années.

La théorie atomistique des molécules, ainsi que la théorie de la structure de l'atome permettent de poser le problème des relations entre la structure des molécules et la cinétique des processus auxquels elles participent. C'est un problème très ardu qui doit en fait établir un lien entre les actes élémentaires et les phénomènes macroscopiques.

Par actes élémentaires on entend la somme de toutes les modifications que subissent les particules prises en aussi petit nombre que possible pour pouvoir participer au processus considéré. Par exemple, le nombre minimal d'atomes de radium nécessaires pour que se manifeste une désintégration est égal à l'unité; en effet, ne disposant que d'un seul atome de radium, il existe une certaine probabilité que nous puissions observer une désintégration α, et ce que nous observerions alors serait un acte élémentaire de la désintégration radioactive. Pour que puisse se produire une réaction entre une molécule d'hydrogène et une molécule d'iode, il faut que nous disposions au minimum de deux molécules, de sorte que l'acte élémentaire doit comporter deux molécules.

On ne pourra cependant pas affirmer que l'acte élémentaire de la formation de l'ammoniac se réduit à la rencontre de quatre particules (trois molécules d'hydrogène et une molécule d'azote). En fait, cette réaction est un processus complexe comportant toute une série de stades intermédiaires. Le problème fondamental de toute étude concernant les vitesses des réactions, c.-à-d. de la *cinétique chimique*, est celui de préciser le nombre de particules participant aux actes élémentaires. Bien que ce problème ne soit résolu que pour un nombre encore limité de réactions, on peut néanmoins affirmer que la grande majorité des réactions se déroulent en plusieurs stades intermédiaires qui ne se révèlent pas dans l'équation de la réaction globale, de sorte que dans chaque cas particulier on doit procéder à une étude spéciale.

A chacun des stades intermédiaires correspond un certain acte élémentaire, c.-à-d. une certaine transformation, de sorte que dans une réaction complexe différents actes élémentaires doivent se succéder jusqu'à obtention du produit final. Des recherches fructueuses dans ce domaine ne sont devenues possibles que récemment grâce aux progrès de la théorie de la structure des atomes.

Tout phénomène chimique macroscopique traduit une multitude d'actes élémentaires. Les variations de concentration des corps réagissants, de la tension de vapeur ou de la température du milieu, au sein duquel se déroule la réaction, sont dues à des milliards d'actes élémentaires que nous ne saurions enregistrer séparément. En effet, nos manomètres réagissent non pas à un choc de molécules isolées, mais bien à une valeur moyenne d'une multitude de chocs, donc à une pression moyenne qui est une grandeur macroscopique. Il importe de bien s'imprégner de l'idée que les lois régissant les phénomènes macroscopiques sont qualitativement différentes des lois auxquelles obéit le comportement des atomes et molécules.

Il serait particulièrement fructueux de faire la synthèse de ces deux aspects du problème de la cinétique chimique. On pourrait approfondir notre connaissance de la nature des phénomènes chimiques si l'on arrivait à analyser les réactions chimiques aussi bien du point de vue du mécanisme des actes élémentaires que du point de vue de la cinétique formelle, c.-à-d. macroscopique.

Si la réaction évolue de telle sorte que le volume des corps réagissants reste constant, on peut définir sa vitesse comme la variation de concentration Δc par unité de temps $\frac{\Delta c}{\Delta t}$. Il va de soi que plus court sera l'intervalle de temps s'écoulant entre deux déterminations consécutives de la concentration, et donc plus la variation de concentration sera petite, plus le rapport $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ sera voisin de la vitesse vraie à l'instant considéré. L'expression mathématique de la vitesse vraie est la dérivée de la concentration par rapport au temps $\frac{dc}{dt}$. On peut exprimer la concentration de différentes manières, nous l'exprimerons en molécules-grammes par litre.

Pour obtenir la différence de concentration, on soustrait de la valeur de c_2 déterminée à une mesure postérieure la valeur de c_1 calculée à une mesure antérieure.

La valeur de l'intervalle de temps séparant deux mesures $t_2 - t_1 = \Delta t$ est évidemment positive, mais celle de $c_2 - c_1 = \Delta c$ peut être négative si $c_2 < c_1$. Soit à étudier la réaction entre l'iode et l'hydrogène au cours de laquelle on détermine les concentrations décroissantes de l'iode, selon l'équation

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

Dans ce cas la différence $c_2 - c_1$ aura une valeur négative.

Si on exige que la vitesse de la réaction soit exprimée par un nombre positif, on placera devant le rapport $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ le signe moins; la vitesse sera alors égale à $-\frac{\Delta c}{\Delta t}$ $\left(\text{ou } -\frac{dc}{dt}\right)$. Si, par contre, on détermine dans la réaction ci-dessus les concentrations de l'acide iodhydrique qui croissent avec le temps, on aura $c_2 > c_1$ et le rapport $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ sera positif.

Pour suivre le déroulement de la réaction, on pourra noter la variation dans le temps de la concentration de l'un quelconque des corps réagissants; il faudra veiller seulement à tenir compte des coefficients stœchiométriques.

Ainsi, dans la réaction

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

la vitesse conditionnée par accroissement de la concentration de HI se trouverait être deux fois plus grande que celle déterminée par décroissance de la concentration de l'iode; cela tient évidemment à ce que la mise en réaction d'une mole de I conduit à la formation de deux moles de HI, donc

$$-\frac{\Delta c_{I_2}}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta c_{HI}}{\Delta t} \quad \left(\text{ou } -\frac{dc_{I_2}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dc_{HI}}{dt}\right)$$

La loi fondamentale de la cinétique chimique est la *loi d'action de masse* découverte en 1867 par Guldberg et Waage, et indépendamment d'eux, par N. Békétov. Cette loi s'énonce: la *vitesse d'une réaction chimique est proportionnelle aux concentrations des corps réagissants élevées à des puissances qui généralement sont des nombres petits.*

Dans le cas le plus simple où l'équation de la réaction correspond à l'acte élémentaire les exposants sont égaux aux coefficients stœchiométriques. Dans la réaction entre l'iode et l'hydrogène, l'acte élémentaire se réduit précisément à la rencontre d'une molécule d'iode avec une molécule d'hydrogène et se trouve donc décrit correctement par l'équation générale. Les exposants des concentrations sont alors égaux à l'unité et la vitesse de la réaction est donnée par l'expression

$$v_1 = k_1 c_{H_2} c_{I_2}$$

Les molécules d'acide iodhydrique arrivent, elles aussi, à s'entrechoquer et de ce fait une partie d'entre elles se dissocient. Le coefficient stœchiométrique de cette réaction inverse est égal à 2 et la vitesse de cette réaction est donc :

$$v_2 = k_2 c_{HI}^2 \text{ (c.-à-d. } v = k_2 c_{HI} c_{HI})$$

Dans la majorité des cas l'équation globale ne décrit que l'état initial et l'état final des corps réagissants et ne correspond donc pas à la marche réelle du processus ; les exposants des concentrations ne sont alors pas égaux aux coefficients stœchiométriques. Ils sont des nombres purement formels et n'ont aucun rapport avec les stades intermédiaires réels de la réaction.

La somme des exposants Σn_i est appelée *ordre de la réaction*.

Une réaction peut être d'ordre zéro (la vitesse de la réaction est constante et indépendante de la concentration), du premier ordre (la vitesse est proportionnelle à la concentration), du deuxième ordre (la vitesse est proportionnelle au produit de deux concentrations) ; son ordre peut être fractionnaire, mais la réaction n'est qu'exceptionnellement du troisième ordre. On ne connaît pratiquement pas de réaction d'ordre supérieur à trois.

Les équations donnant les vitesses des réactions en fonction des concentrations s'écrivent :

$$v_0 = \text{const} \qquad \text{ordre zéro}$$
$$v_1 = kc \qquad \text{premier ordre}$$
$$\left.\begin{array}{l} v_2 = kc^2 \\ v_2 = kc_A c_B \end{array}\right\} \text{deuxième ordre}$$
$$\left.\begin{array}{l} v_3 = kc^3 \\ v_3 = kc_A^2 c_A \\ v_3 = kc_A c_B^2 \\ v_3 = kc_A c_B c_C \end{array}\right\} \text{troisième ordre}$$

Le nombre minimal de molécules nécessaires pour que la réaction élémentaire puisse se produire est appelé *molécularité*. Une réaction qui n'exige la présence que d'une seule particule est appelée *réaction monomoléculaire* ; telle est la réaction A → P, où P sont les produits de la réaction. L'équation cinétique de cette réaction est :

$$v = kc$$

Il importe de remarquer que le raisonnement inverse est faux : une réaction peut se conformer à cette équation cinétique sans être monomoléculaire.

Une transcription mathématique correcte de l'équation $v = kc$ exige que v soit exprimée non par le rapport de différences finies $-\frac{\Delta c}{\Delta t}$, mais par la dérivée $-\frac{dc}{dt}$.

La transcription $-\frac{dc}{dt} = kc$ permet de procéder à des opérations mathématiques telle l'intégration et de déterminer ainsi une relation entre la concentration c à un instant donné, la concentration initiale c_0, la durée de la réaction et la constante de vitesse k. On aboutit alors à une équation que nous avons déjà rencontrée dans le Chapitre II (première partie):

$$c = c_0 e^{-kt}$$

ou

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

k est un facteur de proportionnalité que l'on appelle la *constante de vitesse*. Elle est numériquement égale à la vitesse qui s'établit lorsque la concentration est égale à l'unité. Afin de pouvoir juger de l'influence qu'exerce la nature chimique des corps réagissants sur la vitesse des réactions, il faut comparer leurs vitesses mesurées aux mêmes concentrations, autrement dit, il faut confronter non pas les vitesses, mais bien les constantes de vitesse.

k_1 est la constante de vitesse de la réaction monomoléculaire. Sa dimension est celle de l'inverse du temps

$$[k_1] = \frac{[dc]}{[c]}\left[\frac{1}{dt}\right] = \frac{1}{s}$$

(lorsque le temps est mesuré en secondes).

La constante de vitesse d'une réaction monomoléculaire indique la part de molécules qui réagissent par unité de temps du nombre total de molécules présentes à un instant donné.

Il ressort de l'examen de l'équation $c = c_0 e^{-kt}$ que lorsque $t \to \infty$, $c \to 0$. On ne peut donc déterminer le temps nécessaire pour que toute la quantité du corps initial se décompose. Cette durée reste pratiquement indéfinie, car nous ne sommes pas du tout certains que l'équation reste valable pour de très faibles concentrations. On indique souvent la durée de la période au bout de laquelle la moitié de la quantité de matière présente à un instant donné se trouve décomposée (période, voir Chapitre II, deuxième partie).

Pour qu'une réaction bimoléculaire puisse se dérouler, il faut que deux particules se rencontrent; ces particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou radicaux.

En vertu de la loi d'action de masse on pourra écrire pour la réaction $A + B = C$ l'équation suivante:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$$

On connaît un très grand nombre de réactions bimoléculaires, et bien souvent les réactions complexes évoluent par une suite de stades bimoléculaires. L'intégration de cette équation fournira différentes

solutions, selon que les concentrations c_A et c_B sont égales ou différentes. Au cas où elles seraient égales, on obtiendrait la solution

$$\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}=kt$$

Là encore $c \to 0$ lorsque $t \to \infty$ du fait que la concentration initiale c_0 est constante.

La dimension de la constante de vitesse d'une réaction bimoléculaire découle de la relation

$$[k_2]=\frac{[v]}{[c^2]}=\frac{\text{mole}\cdot\text{litre}^2}{\text{litre}\cdot\text{s}\cdot\text{mole}^2}=\text{mole}^{-1}\cdot\text{litre}\cdot\text{s}^{-1}$$

Pour une réaction de molécularité égale à n nous devons obtenir:

$$[k_n]=\text{litre}_{n-1}\cdot\text{mole}_{1-n}\cdot\text{s}^{-1}$$

A la différence des réactions monomoléculaires, les dimensions des constantes de vitesse des réactions d'ordres supérieurs comportent les unités de mesure des volumes et des masses (litres et moles).

Lorsqu'une réaction bimoléculaire $A + B \to P$ évolue dans des conditions où la concentration de l'un des corps, de B par exemple, est très grande et ne varie pratiquement pas pendant la période de temps au cours de laquelle on procède aux mesures, on est en droit de poser constante cette concentration du corps B. L'équation cinétique prend alors l'aspect d'un processus monomoléculaire:

$$c_B=\text{const}\,;\quad -\frac{dc_A}{dt}=k_2\cdot\text{const}\cdot c_A=kc_A$$

En fait, la réaction se réalise par collision de deux particules. Cet exemple montre que l'aspect d'une équation cinétique ne peut servir à préciser le mécanisme réactionnel. L'équation globale d'une réaction exprime souvent un processus complexe procédant en plusieurs stades que l'on ne peut mettre en évidence que disposant de données supplémentaires.

Les réactions chimiques peuvent s'enchaîner entre elles de plusieurs manières différentes. Considérons le cas des réactions parallèles et celui des réactions consécutives. Si un corps donné subit simultanément deux transformations chimiques différentes, il s'agit des réactions parallèles. Le schéma le plus simple de réactions parallèles est le suivant:

$$A \xrightarrow{k_1} P,\quad A \xrightarrow{k_2} P'$$

où P et P′ sont les produits des réactions, k_1 et k_2 les constantes de vitesse de ces deux réactions.

La vitesse à laquelle le corps A se décompose est la somme des vitesses des deux réactions:

$$v = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (a-x)(k_1+k_2)$$

Le schéma cinétique général des réactions consécutives est :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Le corps A se transforme d'abord en un corps B, qui se transforme à son tour en un corps C. Les réactions consécutives peuvent comporter un grand nombre de réactions. Ainsi, le chauffage d'hydrocarbures macromoléculaires, qui sont des constituants du pétrole, conduit à une suite de décomposition de grandes molécules en molécules renfermant un plus petit nombre d'atomes de carbone (cracking thermique). Remarquons que l'on admet *a priori* que les réactions A — B et B — C sont pratiquement irréversibles. Dans ces processus la concentration du produit intermédiaire B croît d'abord, atteint son maximum et ensuite décroît progressivement; cela tient à ce qu'au début la concentration du corps A est élevée et le corps B se forme plus rapidement qu'il ne se décompose. Lorsque les vitesses de formation et de décomposition deviennent égales, on arrive à l'état de saut. Lorsqu'enfin la concentration de A devient tellement faible que la vitesse de décomposition de B dépasse sa vitesse de formation, nous observons une décroissance de la concentration de B. La valeur maximale de la concentration de B ne dépend que du rapport des constantes k_1/k_2.

Si on désigne par a_0 la concentration initiale du corps A (tout au début de la réaction lorsque les corps B et C n'ont pas apparu encore), l'analyse mathématique des équations montre que la concentration de c à l'instant t peut être calculée à l'aide de l'équation

$$[c] = a_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right)$$

Si le schéma cinétique des réactions consécutives devient un peu plus compliqué, la solution du système des équations différentielles décrivant la cinétique du processus se heurte à de graves difficultés d'ordre mathématique; aussi le nombre de processus de ce type que l'on a pu étudier reste-t-il modeste.

2. Les réactions autocatalytiques

En cinétique chimique les réactions autocatalytiques occupent une place particulière. Ce type de réactions est caractérisé par le fait que le produit formé accélère la transformation, qui lui donne naissance, et joue donc le rôle de catalyseur.

L'indice caractéristique des réactions autocatalytiques est la forme en S de leur courbe cinétique. Au début, la réaction évolue assez lentement, puis elle s'accélère brusquement sous l'influence de l'autocatalyseur, ensuite sa vitesse décroît du fait de la baisse de concentration du corps initial.

L'étude mathématique des réactions autocatalytiques est fort complexe. Un exemple simple de ce type de processus est fourni par l'hydrolyse de l'acétate d'amyle, accélérée par les ions hydrogène.

A mesure que progresse l'hydrolyse, la concentration des ions hydrogène augmente et la vitesse du processus croît. Cette réaction fut étudiée par N. Menchoutkine et plus tard par D. Konovalov qui démontrèrent que c'est l'acide acétique qui joue le rôle de catalyseur de la réaction :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_5H_{11}\end{matrix} + H_2O \rightarrow CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + C_5H_{11}OH$$

La réaction procède d'elle-même à une vitesse modérée, mais le catalyseur l'accélère, de sorte qu'on peut déterminer la vitesse finale en faisant la somme de la vitesse de la réaction non catalysée et d'un terme additionnel dû à l'action catalytique proprement dite.

Posons que dans un volume donné (un litre par exemple), nous ayons au début une mole d'acétate d'amyle. Au bout d'un temps t, x moles auront réagi, de sorte qu'il restera $(1 - x)$ moles d'acétate d'amyle.

Du fait de la réaction, on obtiendra x moles d'acide acétique, qui agira comme catalyseur. Ajoutons maintenant x_0 moles d'acide acétique; l'accroissement de vitesse dû à cette addition est égal à $(1 - x)\, x_0k$, k étant la constante de vitesse, qui conserve la même valeur tout simplement parce qu'il s'agit de la même réaction.

Nous avons donc :

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)\, xk + (1 - x)\, x_0k = k\,(x + x_0)\,(1 - x)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$x = x_0 \frac{e^{(1-x_2)kt} - 1}{x_0 e^{(1+x_0)kt} + 1}$$

La courbe exprimant x en fonction du temps est en forme de S. L'inflexion se produit lorsque près de la moitié du corps initial a été consommé.

3. La réversibilité des réactions chimiques

A mesure que la réaction chimique se poursuit, les produits de cette réaction apparaissent dans le mélange des corps réagissants. L'interaction des produits formés conduit à la reproduction des corps initiaux :

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1' + A_2'$$

L'aptitude d'une réaction d'évoluer dans les deux sens caractérise ce que l'on appelle *réversibilité chimique* *). Bien qu'en prin-

*) Il ne faut pas confondre la réversibilité d'une réaction chimique avec la notion de réversibilité thermodynamique. L'évolution des réactions chimiques se produit le plus souvent dans des conditions qui sont loin de correspondre à celles qui peuvent satisfaire à la réversibilité thermodynamique.

cipe toutes les réactions chimiques soient réversibles, nous nous trouvons fréquemment en présence de processus dont l'évolution se produit dans un certain sens. Cela se manifeste, par exemple, dans le cas où les produits d'une transformation chimique sont extraits de la zone de réaction à mesure de leur formation, ou encore dans le cas de très grandes concentrations de produits initiaux lorsque la vitesse de la réaction dans le sens direct dépasse notablement celle de la réaction inverse.

La vitesse d'une réaction donnée ne dépend pas de la vitesse des autres réactions et n'est fonction que des concentrations des corps réagissants. Ce principe, maintes fois vérifié par l'expérience, est appelé principe de l'indépendance mutuelle des différentes réactions. L'étude de la cinétique des réactions réversibles est plus compliquée que celle des réactions n'évoluant que dans un sens. En effet, on doit alors tenir compte de ce que le corps initial non seulement est consommé dans la réaction directe, mais se reproduit du fait de la réaction inverse. Posons que le volume du mélange des corps réagissants reste constant, et désignons par a et b les nombres de moles des corps A et B existant tout au début; si k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse, la réaction s'écrit:

$$A = \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

La vitesse v de la réaction sera:

$$v = k_1 (a - x) - k_2 (b + x)$$

où x est le nombre de moles de A ayant pris part à la réaction, et c'est également le nombre de moles de B formées au cours de la réaction.

4. L'énergie d'activation

Un grand nombre de transformations chimiques ne peuvent se réaliser qu'à la suite de collisions intermoléculaires. Le calcul du nombre de collisions qui se produit effectivement montre que toute collision ne s'accompagne pas nécessairement d'une transformation chimique. Par exemple, dans une mole d'acide iodhydrique occupant un volume d'un litre à la pression atmosphérique et à 556 °K, il se produit $5{,}5 \cdot 10^{34}$ collisions par seconde. La quantité d'iode qui se forme par seconde montre que seules $3{,}0 \cdot 10^{17}$ collisions ont été effectives, c.-à-d. qu'elles ont donné lieu à la réaction:

$$HI + HI = H_2 + I_2$$

S. Arrhenius émit l'hypothèse que parmi les molécules présentes ne sont aptes à réagir que les molécules dites actives. Les réactions chimiques se produisant lors d'une collision sont bien dues aux molécules actives qui possèdent une énergie dépassant l'énergie moyenne de l'ensemble des molécules. Cet excédent d'énergie est appelé

énergie d'activation. C'est donc un manque d'énergie d'activation qui explique pourquoi certaines réactions, qui sont parfaitement possibles, se trouvent retardées ou bien ne se réalisent pas. Ainsi, les corps combustibles tels le bois, le papier, le pétrole, les tissus peuvent fort bien s'oxyder et brûler en présence de l'air. S'ils ne s'enflamment pas d'eux-mêmes dans les conditions usuelles, cela tient à ce que les réactions d'oxydation correspondantes exigent une grande énergie d'activation. Une élévation de température fait qu'au moment de la collision les molécules d'oxygène et de corps combustibles deviennent suffisamment « chaudes », c.-à-d. acquièrent un excédent d'énergie suffisant pour que la vitesse de la réaction devienne suffisamment grande pour provoquer une combustion vive. Une élévation de température de 10 °C augmente la vitesse de la réaction de 2 à 4 fois.

Plus l'énergie d'activation est grande, plus le déroulement de la réaction est lent à une température donnée ; un abaissement de l'énergie d'activation provoque une augmentation de la vitesse de la réaction.

Il existe une relation entre l'énergie d'activation (E), la température absolue (T) et la constante de vitesse (k) qui est de la forme :

$$k = k_0 e^{-E/R} = \frac{k_0}{e^{E/RT}}$$

ou encore

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

e étant la base des logarithmes népériens, R la constante des gaz.

Pour déterminer l'énergie d'activation on trace le graphique représentant le logarithme de la constante de vitesse, $\ln k$, en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Si la loi dont l'équation d'Arrhenius est l'expression est valable, on obtient une droite, puisque

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T}$$

et en coordonnées $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, c'est l'équation d'une droite (fig. 55). La tangente de l'angle définissant la pente de la droite tg φ est égale à $-E/R$, et l'intersection de la droite avec l'axe d'ordonnées fournit la valeur de $\ln k_0$.

L'existence d'une énergie d'activation retarde ou rend pratiquement impossible le déroulement d'un grand nombre de réactions qui, au point de vue de leurs caractéristiques thermodynamiques, seraient parfaitement réalisables. C'est là une caractéristique extrêmement importante des processus chimiques, car si l'énergie d'activation de toutes les réactions était nulle, le monde serait plongé dans le chaos, car toutes les innombrables réactions, pour lesquelles ΔG est négative, seraient en cours. Nous devons bien comprendre

qu'un grand nombre de corps nous entourant se trouvent dans un état thermodynamique instable et ce n'est que l'existence d'une barrière d'activation qui s'oppose à leurs transformations chimiques. Le charbon, le pétrole et le bois en présence d'air, les protéines et l'eau dans les organismes vivants, même l'eau en contact de l'azote de l'air sont autant de systèmes dans lesquels les transformations chimiques sont thermodynamiquement possibles, et qui ne manque-

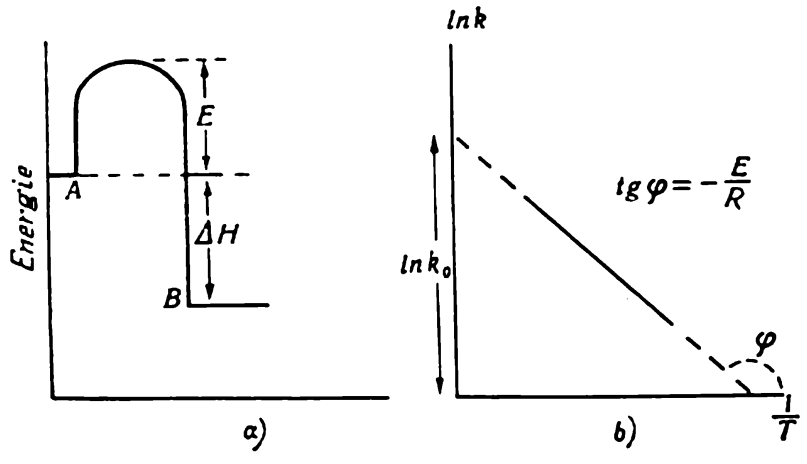


Fig. 55. Schémas illustrant que le corps initial A doit préalablement acquérir un excédent d'énergie pour pouvoir se transformer en un produit de la réaction B

L'effet thermique de la réaction A → B (à p = const) est égal à la variation d'enthalpie ΔH (a) : le schéma b représente la relation linéaire $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permettant de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E et le facteur préexponentiel k_0

raient pas de se produire si l'énergie d'activation n'existait pas; l'azote de l'air et l'eau des océans auraient formé de l'acide nitrique faible; tous les tissus vivants se trouveraient détruits par toute une succession d'hydrolyses désordonnées, les réserves de charbon se seraient consumées au contact de l'air, etc. Ce chaos chimique est exclu de notre monde précisément du fait de l'existence des énergies d'activation dans les transformations chimiques. L'existence même de différentes molécules est déterminée par le fait que les variations spontanées de leur état exigent que soit surmontée une barrière de potentiel, c.-à-d. qu'elles acquièrent une certaine énergie d'activation.

5. Le caractère spécifique de la cinétique des réactions hétérogènes

Lorsqu'on se trouve en présence de systèmes hétérogènes, on doit tenir compte de deux nouveaux facteurs. Le premier facteur n'est pas à proprement parler particulier à ces seuls systèmes, mais c'est là qu'il joue un rôle de très grande importance, ce facteur est la *diffusion des particules.* Un processus aussi simple que la dissolution d'un solide dans un liquide est déterminé dans une large mesure par la diffusion. Si le liquide est au repos, il apparaît à la surface du

corps en dissolution une mince couche de solution saturée, de sorte que le solide ne peut continuer à se dissoudre qu'à mesure que les particules formant cette couche diffusent dans la masse du liquide.

On voit donc que la vitesse de dissolution dépend dans ce cas non de la nature du solide, mais de la valeur du coefficient de diffusion et de la différence de concentration entre la solution saturée et la solution entourant la couche saturée en contact avec le corps cristallin. Seule une agitation très énergique du liquide permet de lever l'effet de diffusion. Si un chimiste se donne pour tâche de déterminer la vitesse d'une réaction entre un solide et un liquide (notons bien qu'il s'agit de déterminer la vitesse d'une réaction chimique et non pas la vitesse de diffusion), il devra se préoccuper d'assurer une agitation suffisamment énergique de son liquide pour passer du « régime de diffusion en régime cinétique ». Pour cette même raison, les réactions entre un liquide et un gaz (absorption de l'oxygène lors d'une oxydation ou de l'hydrogène lors d'une hydrogénation) doivent être réalisées par une agitation suffisamment énergique pour que la vitesse de diffusion du gaz dans le liquide dépasse la vitesse de la réaction entre le gaz et le liquide. En effet, la vitesse d'un processus comportant plusieurs étapes consécutives est déterminée par la vitesse de l'étape la plus lente, de sorte que, pour pouvoir calculer la vitesse d'une réaction donnée, il importe que ce soit le stade le plus lent.

D'autre part, dans un système hétérogène le processus chimique peut se ralentir du fait que les produits de la réaction ne sont pas éliminés à une vitesse suffisante; dans les applications pratiques des réactions hétérogènes (notamment de celles qui font appel à des catalyseurs) on tient compte de ce facteur fort important.

Supposons maintenant que l'arrivée du corps réagissant dans la zone de réaction et l'élimination des produits s'effectuent à des vitesses convenables; qu'est-ce qui déterminera alors la vitesse de la réaction? On ne peut répondre d'une manière univoque à cette question, car les surfaces des solides manifestent souvent des propriétés catalytiques spécifiques; il n'est cependant pas douteux que, toutes choses étant égales d'ailleurs, le rôle décisif appartient à la concentration des corps mis en présence. On connaît des cas où l'un des corps réagissants est réparti sur la surface d'un solide à l'état d'une couche d'adsorption et réagit avec un corps gazeux, ou bien les deux partenaires d'une réaction chimique se trouvent adsorbés à la surface d'un troisième corps (l'adsorbant). Comment arrive-t-on à déterminer les concentrations effectives des substances adsorbées à la surface d'un adsorbant?

J. Langmuir trouva une solution à ce problème en postulant que la surface de l'adsorbant est homogène et que les molécules à adsorber s'y trouvent dans une couche monomoléculaire.

Les molécules d'un gaz sous pression P sont adsorbées à la surface d'un solide. A l'équilibre une partie de cette surface est recouverte de molécules et la vitesse d'évaporation de celles-ci est égale à leur vi-

tesse de condensation. Désignons par Θ la superficie recouverte de molécules; la vitesse d'évaporation doit être proportionnelle à cette superficie :

$$-\frac{d\Theta}{dt}=k_2\Theta$$

La vitesse de condensation est proportionnelle à la superficie non recouverte de molécules $(1 - \Theta)$ ainsi qu'à la pression du gaz :

$$\frac{d\Theta}{dt}=k_1P(1-\Theta)$$

A égalité des deux vitesses, il vient :

$$\Theta=\frac{k_1P}{k_2+k_1P} \quad \text{ou encore} \quad \Theta=\frac{bP}{1+bP}$$

où $b = \frac{k_1}{k_2}$ est l'indice d'adsorption.

C'est là l'équation de Langmuir qui, malgré son caractère approché, est largement utilisée. Par la suite Brunauer, Emmet et Teller ont analysé le cas d'une adsorption en couches multimoléculaires; l'équation qu'ils ont obtenue est notablement plus compliquée que celle de Langmuir, mais sa précision est aussi meilleure.

Considérons maintenant le cas où deux corps, deux gaz A et B par exemple, sont adsorbés simultanément sans que l'un expulse l'autre de la couche d'adsorption. Dans ces conditions chacun des gaz est caractérisé par sa propre concentration superficielle, déterminée par les superficies Θ_A et Θ_B recouvertes des molécules A et B. La vitesse v à laquelle ces molécules peuvent réagir entre elles sera, en vertu de la loi d'action de masse, proportionnelle à leurs concentrations superficielles; on peut donc écrire :

$$v = k\Theta_A\Theta_B$$

Dans le cas d'une réaction entre un grand nombre de molécules :

$$\nu_1A_1+\nu_2A_2+\ldots=\nu_1'A_1'+\nu_2'A_2'+\ldots$$

la vitesse de la réaction directe sera donnée par $v_1 = k_1\Theta_1^{\nu_1}\,\Theta_2^{\nu_2}\,\ldots$ et celle de la réaction inverse par $v_2 = k_2\Theta_2'^{\nu_2'}\Theta_1'^{\nu_1'}$. Ces formules sont correctes tant que la réaction ne s'accompagne pas d'une variation du nombre de molécules, ou si ce nombre décroît; lorsque le nombre de molécules croît de $\Delta\nu$, on en tient compte dans l'équation de la vitesse :

$$v_1=k\Theta_1^{\nu_1}\Theta_2^{\nu_2}\ldots\Theta_0^{\Delta\nu}$$

Tous les exemples que nous avons considérés ont été traités par une mise en œuvre purement formelle de la loi d'action de masse; en effet, les propriétés individuelles des différentes espèces de molécules n'interviennent que par l'intermédiaire des constantes de vitesse ou des indices d'adsorption dont les valeurs sont déterminées expérimentalement. Aussi serait-il intéressant de voir quelles solutions pourrait offrir la théorie cinétique.

6. Théorie de l'état de transition ou du complexe activé

Afin que deux molécules puissent réagir entre elles, il faut qu'elles entrent en collision. Seules les collisions intermoléculaires possédant un excédent d'énergie donnent lieu à une réaction. Mais on peut alors se poser la question suivante : quel effet exerce l'excédent d'énergie sur l'état de la molécule elle-même? Tout système de particules ayant absorbé une certaine dose d'énergie se trouve dans un état moins stable (labile). La réaction chimique proprement dite s'effectue au bout d'un temps très court après collision : les liaisons chimiques se regroupent d'une manière convenable et on obtient des produits de la réaction ainsi qu'une libération de l'excédent d'énergie. L'état de transition ou complexe activé, étape entre les états initial et final, doit donc se caractériser par une variation continue de la distance entre les atomes réagissants. C'est en ce fait que réside la différence essentielle entre l'état de transition et l'état normal d'une molécule, dans laquelle la distance interatomique moyenne est indépendante du temps. Considérons, par exemple, une réaction du type :

$$A + BC \rightleftarrows AB + C$$

Au départ l'atome A se trouve loin de la molécule BC et la distance séparant l'atome A de l'atome B est beaucoup plus grande que la distance entre les atomes B et C. A mesure que l'atome A se rapproche de la molécule BC, la situation se modifie. Posons que l'atome A se rapproche de la molécule BC le long d'une droite joignant les centres des atomes B et C. Dans ces conditions, en réduisant l'intervalle de A jusqu'à B, on arrive à la configuration A . . . B . . . C, dans laquelle les distances séparant A de B et B de C sont égales. On peut se demander alors où finit la molécule BC et où commence la molécule AB? Il est évident que la molécule BC a déjà perdu son individualité, de sorte que nous nous trouvons en présence d'une association d'atomes intermédiaire entre l'association A . . . BC et l'association AB . . . C. C'est cela l'état de transition ou le complexe activé.

On ne connaît qu'approximativement la configuration des atomes dans un complexe activé. On donne ci-dessous les configurations de certains complexes activés; pour la réaction $H_2 + I_2 = 2HI$, le complexe activé aura la configuration (entre parenthèses) :

$$\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ | \\ I \end{matrix} \rightarrow \begin{bmatrix} H-I \\ |\quad\ | \\ H-I \end{bmatrix} \rightarrow \begin{matrix} HI \\ HI \end{matrix}$$

Pour la réaction $2NO + O_2 = 2NO_2$, la configuration du complexe activé pourrait être la suivante :

$$\begin{matrix} O=N \\ O=N \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} \rightarrow \begin{bmatrix} O=N \cdots O \\ \quad\quad\quad\ | \\ O=N \cdots O \end{bmatrix} \rightarrow \begin{matrix} O \quad O \\ \searrow\!\swarrow \\ N \\ N \\ \swarrow\!\searrow \\ O \quad O \end{matrix}$$

L'hydrolyse de CH_3Cl évolue selon le schéma:

$$CH_3Cl + H_2O \rightarrow \left[\begin{matrix} H & & H \quad H & \\ & O \cdots & C & -Cl \\ H & & H & \end{matrix} \right] \rightarrow CH_3OH + HCl$$

Représentons sur un diagramme la variation progressive des distances séparant les atomes dans le système [A . . . B . . . C], en portant le long de l'axe d'ordonnées les distances A . . . B, et le long de l'axe d'abscisses les distances B . . . C. Chaque point figuratif de ce diagramme représente donc une disposition bien dé-

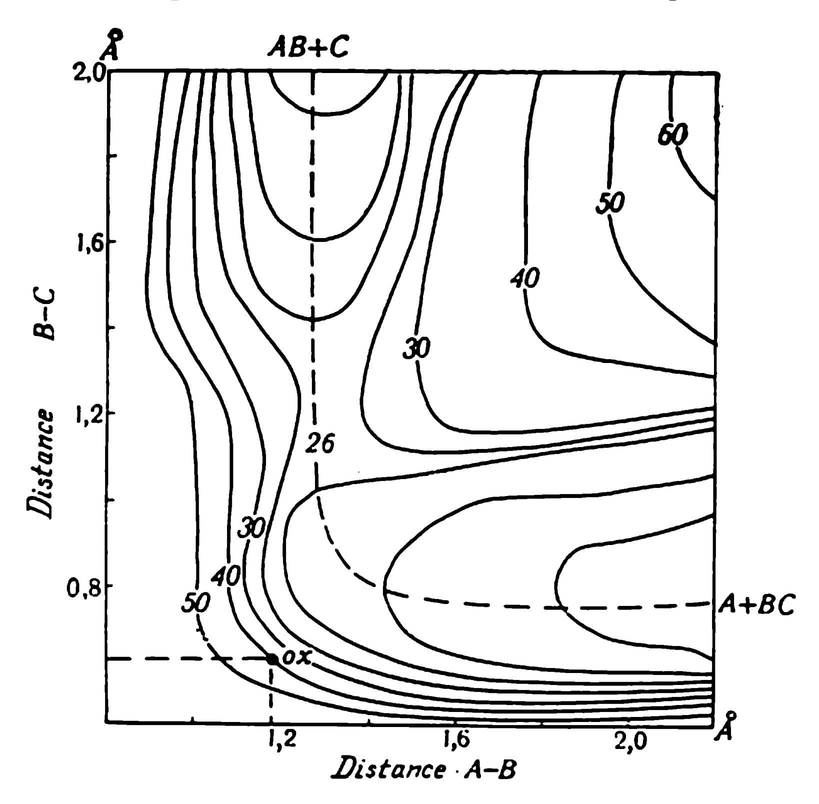


Fig. 56. Surface d'énergie potentielle (selon Glasstone, Leidler et Eyring)

terminée des atomes A, B et C; par exemple, le point *ox* indique que la distance entre A et B vaut 1,2 unités de longueur et la distance entre B et C est égale à 6 unités de longueur (sur la figure 56, les distances sont mesurées en angstrœms). A chaque disposition des atomes A, B et C correspond une certaine valeur de l'énergie potentielle; on pourrait la porter le long d'un axe vertical, perpendiculaire aux axes AB et BC.

Le complexe activé correspond à un état du système chimique tel que l'énergie potentielle y est au maximum relatif. Si la réaction emprunte une autre voie, ce maximum pourrait être encore plus prononcé. C'est pour cette raison qu'aux points figuratifs répondant au

complexe activé sur le diagramme énergétique spatial on trouve un col; lorsqu'on se contente d'une projection de ce diagramme spatial sur un plan, on marque par des chiffres les valeurs de l'énergie des différentes lignes équipotentielles.

En faisant varier les distances BC et AB, nous traçons une certaine ligne courbe; en changeant les positions initiales du système, nous pourrons tracer sur le diagramme une série de courbes équipotentielles; c'est ainsi qu'on obtient le diagramme fig. 56. Pour passer de l'état initial à l'état final, nous allons d'un point figuratif à l'autre en intersectant les courbes; il s'agit de choisir le chemin à suivre. Il est évident que ce sera le chemin en suivant lequel nous rencontrerons les plus faibles barrières de potentiel, c.-à-d. celui qui correspond à la plus petite énergie d'activation. Ce chemin-là est indiqué sur le diagramme par une ligne pointillée, et c'est le long de ce chemin qu'évolue la réaction.

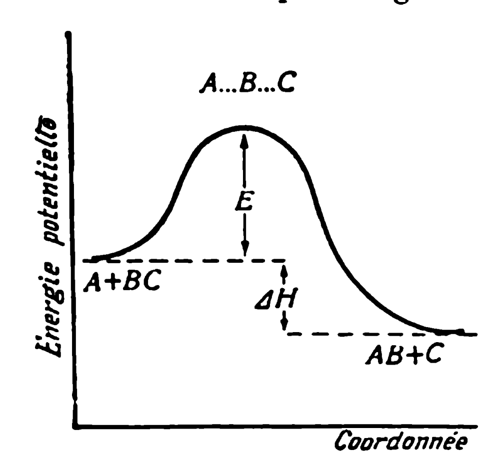


Fig. 57. L'atome A pour se rapprocher de la molécule BC emprunte une trajectoire reliant entre eux les centres des particules B et C

Relevons sur le diagramme la longueur de la ligne pointillée et reportons les valeurs relevées sur l'axe d'abscisses d'un nouveau diagramme; nous aurons fixé alors ce que l'on appelle *coordonnée de la réaction*. Le long de l'axe d'ordonnées nous porterons les valeurs de l'énergie potentielle, car à chaque point de notre ligne en pointillé correspond une certaine énergie. Sur notre nouveau diagramme (fig. 57), l'énergie E est l'énergie d'activation.

Une représentation purement qualitative des surfaces potentielles est insuffisante pour tirer des conclusions quant à la hauteur de la barrière énergétique, c.-à-d. de la valeur de l'énergie potentielle du système en état de transition. Or, il importe de connaître la hauteur de cette barrière énergétique, car elle représente la différence entre les énergies de l'état initial et de l'état final et donne donc une idée de la valeur de l'énergie d'activation.

En 1930, Eyring et Polanyi ont élaboré un procédé dit semi-empirique pour calculer les surfaces potentielles. L'énergie d'activation peut être calculée à l'aide de l'équation

$$E=Q-\left\{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2]\right\}^{1/2}$$

Dans ce procédé on analyse toutes les positions possibles des atomes A, B et C dans lesquelles un des atomes est éloigné des deux autres, soit: AB . . . C, AC . . . B, BC . . . A. Dans l'équation ci-dessus α, β et γ sont les énergies d'échange et Q la somme des énergies élec-

trostatiques correspondant à toutes les positions possibles des atomes. L'énergie potentielle totale des molécules AB, BC et AC est déduite des données spectroscopiques expérimentales.

On admet que l'énergie électrostatique représente une part invariable de l'énergie de liaison totale, quels que soient les états interatomiques. C'est une simplification tout arbitraire d'ailleurs qui introduit des erreurs dans les calculs; or, il apparaît que ces erreurs sont négligeables et on doit donc en conclure que l'hypothèse ci-dessus pourrait traduire un phénomène réellement existant.

S'il apparaît que la surface potentielle est d'un relief compliqué, comme c'est le cas lorsqu'on a à faire à des réactions consécutives et que le diagramme énergie potentielle-coordonnée de la réaction fait apparaître plusieurs barrières de potentiel, l'énergie d'activation de la réaction globale correspond à la barrière de potentiel la plus haute, les autres barrières de potentiel ne jouant pratiquement aucun rôle.

7. Energie zéro et énergie d'activation. Nature de l'énergie d'activation

L'énergie de vibration des atomes dans une molécule peut assumer différentes valeurs, mais ne peut cependant être inférieure à une certaine valeur limite dénommée l'*énergie zéro*. Si l'énergie pouvait devenir nulle, la vitesse de déplacement des atomes serait devenue nulle elle aussi et on pourrait alors déterminer avec toute la précision voulue la coordonnée de l'atome, ce qui est impossible en vertu du principe d'incertitude. L'énergie de vibration minimale d'un atome est égale à $\frac{1}{2}h\nu_0$, et pour un ensemble d'atomes elle est de $\frac{1}{2}\Sigma h\nu_0$.

Ces considérations sont également valables pour le complexe activé. L'énergie globale d'un complexe activé est la somme de l'énergie zéro de tous les atomes qui en font partie plus une énergie supplémentaire:

$$E_0=\frac{1}{2}\sum h\nu_0^*+E$$

L'énergie d'activation proprement dite est l'énergie minimale dont l'addition à l'énergie zéro des corps initiaux rend possible leur transformation chimique, c.-à-d. leur transformation en un complexe activé.

Bien souvent l'énergie d'activation est en rapport direct avec l'énergie cinétique des particules entrant en collision. On connaît cependant d'autres cas fort importants où l'origine de l'énergie d'activation est tout autre: les molécules peuvent acquérir l'énergie supplémentaire qui leur manque au cours de la réaction chimique même (activation chimique). L'énergie dégagée au moment de la

réaction peut être utilisée pour exciter la molécule. Ultérieurement la molécule perd cette énergie soit par émission d'un quantum d'énergie, soit dans une collision avec une autre molécule. Strictement parlant, n'importe quelle réaction est susceptible d'inverser son sens en utilisant cette source d'énergie. Cependant, un déroulement trop lent de la réaction ou l'écartement spatial des molécules s'éloignant rapidement les unes des autres font que les processus sont irréversibles et s'accompagnent d'une dissipation d'énergie.

C'est ainsi que lorsque un atome de chlore entre en collision avec une molécule de sodium Na_2, il se forme un atome de sodium et une molécule de chlorure de sodium dotée d'un niveau vibratoire excité. La molécule munie d'une énergie de vibration élevée heurte contre un atome de sodium Na et lui cède son excédent d'énergie, après quoi on obtient une molécule de chlorure en état normal (non excité) et un atome de sodium excité.

Le caractère de l'excitation de l'atome de sodium ainsi réalisée est cependant tout autre, ce sont ses électrons qui sautent sur des niveaux plus élevés. L'excédent d'énergie se dissipe par fluorescence des atomes excités.

Dans l'interaction d'atomes d'hydrogène avec des molécules de chlore on obtient également des molécules de chlorure d'hydrogène en état vibratoire excité.

Une excitation des niveaux d'énergie de vibration peut se manifester lors de la décomposition d'une molécule complexe en des molécules plus simples; si les liaisons prévalant dans les molécules ainsi formées sont plus courtes que dans le complexe activé, il est probable que ce seront ces liaisons qui de préférence porteront l'excédent d'énergie. Ainsi, la décomposition du diazométhane CH_2N_2 donne un radical CH_2 et une molécule d'azote N_2, la réduction de la longueur des liaisons se produit entre les atomes d'azote et c'est donc la molécule d'azote qui passera à un état vibratoire excité.

En général, la durée de vie des molécules excitées est très brève. Du fait que ce n'est qu'un petit nombre de degrés de liberté de la molécule qui se trouvent activés et que l'énergie d'excitation est grande, la vie d'une molécule excitée ne peut être longue. Signalons, par exemple, que la durée de vie d'une molécule d'ozone excitée est très courte, tandis que celle d'une molécule de butane excitée est relativement longue. On obtient l'ozone en état excité à partir de l'oxygène :

$$O + O_2 = O_3^*$$

Le butane, lui, se forme par collision de deux éthyles :

$$2C_2H_5 = C_4H_{10}^*$$

(notons que ces deux réactions sont exothermiques). La décomposition de l'ozone s'effectue selon les réactions :

$$O_3 = O_2 + O$$
$$O + O_3 = O_2 + O_2$$

qui fournissent deux molécules d'oxygène, dont une est dans un état vibratoire excité. On voit donc que la décomposition de l'ozone donne lieu à une activation chimique d'une molécule d'oxygène.

Une des manifestations de l'activation chimique est la chimiluminescence qui est la luminescence provoquée par les réactions chimiques. La chimiluminescence accompagne souvent les réactions en phases gazeuse et liquide, telles l'oxydation de certains hydrocarbures à des températures élevées, l'oxydation par l'eau oxygénée de différents alcools (éthylique, isobutylique, amylique), amines, aldéhydes, etc.

Au point de vue théorique, un produit d'une réaction qui est chimiluminescente est porté par cette réaction en état vibratoire excité d'où il revient à l'état normal en perdant son excédent d'énergie sous forme d'un rayonnement.

8. L'équation fondamentale de la théorie de l'état de transition

S'il était possible d'arrêter le mouvement de toutes les molécules et de bloquer tous les processus se produisant dans un mélange de corps réagissants, on trouverait dans ce mélange, à côté des produits de la réaction, des *complexes activés.* On admet que le nombre de ces complexes devrait correspondre à celui qu'exige l'existence d'un équilibre entre les molécules initiales et les complexes activés formés.

Désignons par c^* la concentration du complexe activé, on pourra écrire alors pour une réaction, telle que $A + B \rightleftharpoons X +$ produits de la réaction, la relation suivante:

$$\frac{c^*}{c_A c_B} = K^*$$

K^* étant la constante d'équilibre *). Cela veut dire qu'au point de vue de l'équilibre le complexe activé se comporte comme une molécule élémentaire. Il faut cependant noter que cette « molécule » se modifie constamment lors de sa progression le long de la coordonnée de la réaction. La réaction inverse utilise les mêmes états de transition. S'il nous était possible d'enregistrer sur un film les détails d'une réaction directe, le déroulement de la réaction inverse correspondrait à la séquence des cadres du film tourné à l'envers.

A l'état d'équilibre, la vitesse de n'importe quel processus moléculaire est égale à la vitesse du processus inverse. Cette affirmation est d'une portée générale et est appelée *principe de la réversibilité microscopique.*

Le sommet du cheminement indiqué par la ligne pointillée fig. 57 n'a rien d'un pic, c'est une partie aplatie, bien que suffisam-

*) Un astérisque en haut et à droite du symbole sert généralement à marquer les grandeurs se rapportant à un complexe activé.

ment courte de notre courbe. On peut donc définir sa longueur, qui est la partie de la courbe où existent les complexes activés. Nous désignerons cette longueur par l.

La vitesse de la réaction dépendra de la concentration des complexes activés et du degré de leur stabilité. On entend par stabilité la durée de vie moyenne des complexes. Si cette durée est très longue, la réaction sera lente, car par unité de temps un petit nombre seulement de complexes pourra franchir la barrière énergétique ; si au contraire la durée de vie est courte, la réaction sera rapide.

Supposons que notre système soit en état d'équilibre ; cela veut dire que le nombre de complexes formés au cours de la réaction directe $A + B \rightleftharpoons X$ est égal au nombre de complexes détruits au cours de la réaction inverse.

La vitesse de la réaction v est égale à la variation de concentration des complexes activés par unité de temps. Si la durée de vie moyenne des complexes activés est de τ secondes, la multiplication de la vitesse de la réaction par τ donnera la variation de concentration des complexes activés pendant cet intervalle de temps. Ce produit est égal à la concentration des complexes activés, car le nombre de complexes disparaissant dans un intervalle de temps donné est nécessairement égal à celui de complexes qui se forment par réaction directe, sinon on ne serait pas en état d'équilibre. Autrement dit,

$$c^* = \tau v \quad \text{ou} \quad v = \frac{c^*}{\tau}$$

Nous disposons maintenant de deux expressions pour la vitesse de la réaction, celle que nous venons d'écrire et celle qui se déduit de la loi d'action de masse et qui s'énonce : la vitesse de la réaction directe est proportionnelle au produit des concentrations des corps réagissants A et B :

$$v = k_1 c_A c_B$$

k_1 *) étant la constante de vitesse. Nous pouvons donc égaler ces deux expressions :

$$\frac{c^*}{\tau} = k_1 c_A c_B$$

Relions maintenant la longueur de la barrière énergétique l à la vitesse à laquelle les complexes la traversent ; en désignant par v_x la vitesse de mouvement des complexes activés, nous pouvons écrire :

$$\tau = \frac{l}{v_x}$$

c.-à-d. le temps de trajet est égal au chemin parcouru divisé par la vitesse. L'indice x en bas du symbole de la vitesse sert à marquer

*) Désignons ici la constante de vitesse par k_1 pour ne pas la confondre avec la constante de Boltzmann k.

que seul nous importe le déplacement du complexe le long de la coordonnée de la réaction.

La disposition relative des atomes, c.-à-d. leur configuration, qui correspond à l'état actif, varie le long de la coordonnée de la réaction à une vitesse différente. En multipliant le nombre de complexes se déplaçant à une vitesse donnée par cette vitesse, en faisant la somme de ces produits et en divisant cette somme par le nombre total de complexes franchissant la barrière énergétique, nous trouverons la vitesse moyenne.

Posons que n_1 complexes se meuvent à une vitesse v_{x_1}, n_2 à une vitesse v_{x_2}, etc. La vitesse moyenne $\bar{v}_x$ sera:

$$\bar{v}_x = \frac{n_1 v_{x_1} + n_2 v_{x_2} + \dots}{n_1 + n_2 \dots} = \frac{\sum n_i v_{x_i}}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i v_{x_i}}{n}$$

n étant le nombre total de complexes. Lorsque n_1, n_2, . . . sont petits et n est grand, la somme peut être remplacée par l'intégrale et la vitesse moyenne sera donnée par l'expression

$$\bar{v}_x = \frac{\int_0^\infty v_x \, dn}{n}$$

dn représentant une petite variation de n et v_x la vitesse qui correspond à une valeur donnée de n. D'autre part, la différentielle dn peut être évaluée à l'aide de l'équation de Maxwell. La fraction $\frac{dn}{n}$ de molécules dont les vitesses sont comprises entre v_x et $v_x + dv_x$ est égale à

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

Le nombre n que l'on doit utiliser dans l'expression donnant v_x est déterminé comme $\int dn_i$; il faut également tenir compte de ce que les limites d'intégration de l'intégrale figurant au numérateur sont 0 et ∞, mais dans l'intégrale figurant au dénominateur les limites sont $-\infty$ et $+\infty$; cela tient à ce que les complexes activés se meuvent bien dans les deux sens, mais nous cherchons à calculer la vitesse moyenne des complexes évoluant dans un seul sens (de l'état initial vers l'état final). Il vient donc:

$$\bar{v}_x = \frac{\int_0^\infty v_x n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} n \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

Reprenant maintenant l'équation

$$\tau = \frac{l}{v_x}$$

nous pouvons y substituer la valeur de v_x que nous venons de trouver. Il vient alors:

$$\tau = \frac{l}{v_x} = l\left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}$$

$$K^* = \frac{c^*}{c_A c_B} = \frac{F^*}{F_A F_B}$$

Or, puisque

$$\frac{c^*}{c_A c_B} = k_1 \tau$$

et

$$\tau = \frac{l}{v_x} = l\left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}$$

il vient:

$$\frac{c^*}{c_A c_B} = k_1 l \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \frac{F^*}{F_A F_B} = k_1 l \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}$$

La fonction de partition complète d'un complexe activé renferme parmi ses termes la somme d'états relative au mouvement de translation. Nous avons trouvé la fonction de partition complète égale à

$$\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l$$

Il est utile d'éliminer la fonction de partition concernant le mouvement de translation, car ce faisant on arrive à simplifier par réduction l'expression que nous désirons obtenir. Nous userons de l'indice 0 pour noter la fonction de partition du complexe activé qui reste:

$$F^* = F_0^* \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l.$$

et

$$\frac{F_0^* (2\pi mkT)^{1/2}}{F_A F_B h} l = k_1 l \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}$$

en posant

$$\frac{F^*}{F_A F_B} = K^*$$

il vient:

$$K^* = \frac{k_1 h}{kT}$$

$$k_1 = K^* \frac{kT}{h}$$

Le complexe activé se distingue d'une molécule par ce qu'il varie le long de la coordonnée de la réaction. On pourrait dire que les complexes activés oscillent sur le sommet de la barrière de sorte qu'à chaque oscillation le long de la coordonnée de réaction ils se décomposent. La fréquence des oscillations est très élevée, à 300 °K elle atteint $6 \cdot 10^{12}$ s^{-1}. C'est le facteur $\frac{kT}{h}$ qui représente cette fréquence; nous pouvons constater qu'il ne comporte aucune grandeur qui dépende de la nature des corps réagissants. On doit en conclure que la fréquence à laquelle les complexes activés franchissent la barrière énergétique est une constante universelle, la même pour toutes les réactions. La constante de vitesse expérimentale dépend de la nature de la réaction, puisqu'elle est liée à la constante d'équilibre K^*. Pour tenir compte de ce qu'une partie quelconque de tous les complexes qui atteignent le sommet de la barrière ne se décompose pas, on fait intervenir dans l'équation un facteur de transmission $\varkappa$:

$$k_1 = \varkappa \frac{kT}{h} K^*$$

En général, le facteur de transmission est posé égal à l'unité. En admettant qu'entre les complexes activés et les corps initiaux s'établit un équilibre, il est tout indiqué d'appliquer au calcul de K^* les mêmes équations que celles dont on use pour le calcul des constantes d'équilibre ordinaires. On peut donc, en posant que toutes les concentrations sont égales à l'unité, appliquer à la constante K^* l'équation qui la relie à la variation de potentiel thermodynamique ΔG:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^*$$

Or, nous savons que

$$G = H - TS$$

donc

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

et par conséquent

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

Toutes les grandeurs figurant dans cette équation, notamment l'enthalpie d'activation ΔH^* et l'entropie d'activation ΔS^*, se rapportent au phénomène de transition corps initiaux-complexe activé.

L'équation ci-dessus montre que la constante de vitesse de notre réaction (k_1) dépend de deux facteurs $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$ et $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$. Le premier renferme la variation d'enthalpie d'activation ΔH^* et le second la variation d'entropie d'activation ΔS^*. Le signe négatif de l'exposant $-\frac{\Delta H}{RT}$ signifie que, toutes choses égales d'ailleurs, la réaction

se déroulera d'autant plus lentement que l'enthalpie d'activation sera grande. Mais le signe positif de l'exposant $\frac{\Delta S^*}{R}$ indique que l'entropie d'activation agit en sens inverse, c.-à-d. que plus l'entropie d'activation est élevée, plus la vitesse de la réaction sera grande.

La signification physique d'une haute entropie d'activation est que le complexe activé est moins compact, les mouvements en son sein sont plus désordonnés (Eyring), c'est donc une structure moins ordonnée. Il est à remarquer que dans certains cas l'état de transition diffère peu de l'état final; la variation d'entropie d'activation ΔS^* sera peu différente de la variation d'entropie ΔS de la réaction proprement dite.

La théorie classique des vitesses des réactions exprimait la relation entre la constante de vitesse et l'énergie d'activation par une équation dans laquelle figurait un facteur P dit facteur stérique et le nombre de chocs z:

$$k_1 = zPe^{-\frac{E}{RT}}$$

On trouve dans l'exposant l'énergie d'activation E. Si on écrit cette équation pour une réaction directe et une réaction inverse pour lesquelles les valeurs de z et de P sont peu différentes, on trouve:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Cette équation est fausse en principe, car un tel résultat ne peut être obtenu que pour $T = 0$ ou pour $\Delta S = 0$. En effet,

$$\Delta G^0 = RT \ln K \quad \text{et} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

d'où

$$K = e^{-\frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{RT}}$$

Ceci montre que pour passer des corps réagissants aux complexes activés, on doit faire intervenir dans l'équation de la constante de vitesse non pas l'énergie E, mais bien le potentiel thermodynamique ΔG qui est la fonction déterminant le travail utile produit dans ces conditions. On voit d'autre part que le facteur zP de la théorie classique se trouve remplacé dans la théorie de l'état de transition par $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$.

Voyons maintenant l'influence respective des deux facteurs déterminant la vitesse de la réaction. On peut fort bien admettre que les conditions dans lesquelles s'effectue une réaction quelconque soient telles qu'aussi bien l'entropie que l'enthalpie de la réaction soient élevées. Pratiquement l'enthalpie d'activation possède une valeur proche de celle de l'énergie d'activation déterminée expérimentalement. Cela signifie qu'une réaction caractérisée par une

importante énergie d'activation pourra se dérouler rapidement, pourvu que l'entropie d'activation soit, elle aussi, suffisamment grande. On connaît d'autre part des réactions qui, étant caractérisées par une faible énergie d'activation, voient baisser leur vitesse de la réaction du fait d'une diminution de ΔS^*. En qualité d'exemple d'une réaction rapide à haute énergie d'activation citons la dénaturation des protéines; ce processus se caractérise par une importante enthalpie d'activation atteignant 132 kcal/mole; l'entropie d'activation est importante également. Par exemple, pour l'albumine d'œuf et l'hémoglobine (à *p*H égal à 5,0 et 6,8 respectivement), on a obtenu les valeurs suivantes de ΔH^* et ΔS^* (en kcal/mole) :

Corps	ΔH^*	ΔS^*
Albumine	132,1	315,7
Hémoglobine	76,3	152,0

Si on calcule pour chacune de ces réactions les valeurs correspondantes de ΔG^*, on trouvera pour l'albumine 25,4 et pour l'hémoglobine 24,5, c.-à-d. des valeurs presque identiques. Les deux réactions de dénaturation sont très rapides. L'importance des variations de l'enthalpie ΔH^* et de l'entropie ΔS^* n'influe pas sur la vitesse de la réaction parce que le facteur $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$ compense l'influence du facteur $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$. Une grande valeur de l'entropie d'activation dans les réactions de dénaturation est probablement due à ce qu'au cours de ces réactions sont rompues les liaisons assurées dans les molécules protéiques par les groupes acides et basiques et ceci donne naissance à un certain « désordre » contribuant à un accroissement de l'entropie d'activation ΔS^*.

Glasstone, Laidler et Eyring citent l'exemple suivant où la réaction se trouve freinée par la petitesse de l'entropie. La condensation de la vapeur d'eau procède assez lentement, bien que l'énergie d'activation correspondante soit voisine de zéro, et la vitesse du processus devrait donc être importante. Or, la condensation de la vapeur constitue une transition vers un état plus ordonné et l'entropie du système doit donc diminuer, et c'est cette diminution d'entropie qui est responsable d'un ralentissement du processus.

D'une manière générale, les catalyseurs réduisent plus ou moins fortement le potentiel thermodynamique d'activation ΔG^* et accélèrent de ce fait les réactions. En catalyse biologique un rôle important est dévolu à l'influence qu'exerce le catalyseur sur la variation d'entropie d'activation.

9. Les radicaux libres et les réactions en chaîne

Les *radicaux libres* sont des particules peu stables et douées d'activité que l'on obtient en détachant à des molécules des atomes ou des groupes d'atomes. Une des caractéristiques des radicaux est que les atomes les constituant possèdent des électrons célibataires. Lorsqu'une liaison chimique entre atomes s'établit, les électrons s'apparient. Dans le méthane, par exemple, l'atome de carbone est relié aux quatre atomes d'hydrogène par quatre paires d'électrons. Si on détache à une molécule de méthane un atome d'hydrogène, il subsistera un méthyle CH_3 dans lequel un des électrons est célibataire:

$$\begin{array}{c} H \\ H\!:\!\overset{..}{\underset{..}{C}}\!:\!H \\ H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} H \\ H\!:\!\overset{..}{\underset{..}{C}}\cdot \\ H \end{array}$$

En qualité d'exemple d'autres radicaux on peut citer:

l'hydrogène atomique $H^{\cdot}$ — l'oxygène atomique $\cdot\overset{..}{\underset{..}{O}}\cdot$

le chlore atomique $:\overset{..}{\underset{..}{Cl}}\cdot$ — le formyle $H\!:\!\dot{C}\!::\!O$

l'hydroxyle $\cdot\overset{..}{\underset{..}{O}}\!:\!H$ — l'acétyle $\begin{array}{c}\;\;H \\ H\!:\!\overset{..}{\underset{..}{C}}\!:\!\dot{C}\!::\!O \\ \;\;H\end{array}$

l'amine $H\!:\!\overset{\cdot}{\underset{..}{N}}\!:\!H$ — le sulfhydryle $\cdot\overset{..}{\underset{..}{S}}\!:\!H$, etc.

C'est l'existence d'un électron célibataire qui détermine la grande réactivité chimique des radicaux; par réaction avec un partenaire tout radical cherche à gagner un électron qui lui manque. Aussi deux radicaux CH_3 s'unissent aisément en formant une molécule d'éthane.

Tous les radicaux ci-dessus possèdent des électrons célibataires que l'on marque par des points; en abrégé on représente les radicaux par les symboles chimiques marqués d'un point: $\dot{O}H$, $\dot{C}H_3$, $\dot{Cl}$, $\dot{N}H_2$, etc. Certains radicaux ont deux électrons non appariés. Lorsque les électrons célibataires sont localisés de telle sorte qu'ils ne peuvent constituer une paire, on obtient un biradical. Par exemple, le biradical

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C_6H_4 \\ C_6H_5-C_6H_4 \end{array}\!\!>\!\dot{C}-C_6H_2Cl_2-C_6H_2Cl_2-\dot{C}\!<\!\!\begin{array}{l} C_6H_4-C_6H_5 \\ C_6H_4-C_6H_5 \end{array}$$

est formé de telle sorte que les électrons célibataires de deux atomes de carbone sont séparés l'un de l'autre par deux noyaux benzéniques.

Un radical peut porter une charge électrique excédentaire et on l'appelle alors *radical-ion*. La stabilité d'un radical dépend de sa nature; par exemple, la durée de vie des radicaux tels que le méthyle

n'excède pas quelques centièmes de seconde, tandis que le triphénylméthyle $\dot{C}(C_6H_5)_3$ peut être obtenu à l'état presque pur et se trouve doué d'une stabilité suffisante. Cette stabilité accrue est probablement due à ce que dans ces radicaux les électrons, y compris les électrons célibataires, sont « délocalisés », c.-à-d. qu'ils ont la possibilité de se déplacer à leur gré au sein de la molécule.

La mise en commun de certains électrons (électrons π) accroît la stabilité des molécules; une telle mise en commun d'électrons est réalisée dans le noyau benzénique qui possède une stabilité exceptionnellement grande. Dans le méthyle la mobilité des électrons est fort réduite, ce qui fait que l'activité chimique de l'électron célibataire s'y manifeste pleinement. La rapidité de la recombinaison des radicaux (réunion de deux radicaux de même espèce) ou de leur réaction avec d'autres particules fait que la durée de vie moyenne des radicaux est très courte. Selon la structure de son enveloppe électronique un radical ressemble à tel ou tel atome. Ainsi, le radical CH possédant cinq électrons périphériques rappelle un atome d'azote, le radical CH_2 peut être considéré comme l'analogue d'un atome d'oxygène, le radical OH ressemble à un atome de fluor, etc.

La recombinaison des radicaux s'accompagne généralement d'un important dégagement d'énergie.

L'énergie d'activation des réactions radicalaires est voisine de zéro et de ce fait ces réactions se déroulent à une grande vitesse.

On connaît différents procédés de production de radicaux. L'apparition de radicaux a lieu sous l'action d'un flux d'électrons, de particules α, de rayons γ, de la lumière ou est due à des procédés chimiques.

Norrish a imaginé la méthode dite des pulses qui permet d'obtenir pendant un court intervalle de temps une grande concentration de radicaux; cette méthode consiste essentiellement à soumettre un gaz contenu dans un récipient en quartz fondu à un éclairement très intense, mais de courte durée. La durée de l'impulsion lumineuse est de l'ordre de quelques microsecondes. Ensuite toutes les 100 microsecondes on photographie les spectres d'absorption du gaz et à l'aide de ces spectres on décide de l'existence de tels ou tels radicaux. C'est par ce procédé que l'on étudie les radicaux NH_2, CH, ClO, etc.

Les réactions chimiques dans lesquelles varie la valence d'un ion métallique constituent souvent une source de production de radicaux libres. Telle est la réaction de décomposition de l'eau oxygénée dans une solution de sels ferreux:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 = OH^- + \dot{O}H \text{ (radical)} + Fe^{3+}$$

Les sels de cuivre agissent d'une façon analogue. Pour étudier les radicaux, on fait appel à la résonance paramagnétique électronique, aux méthodes spectrale, magnétique et calorimétrique.

La grande variété et l'importance pratique des réactions auxquelles participent les radicaux tiennent non seulement à leur très

grande réactivité chimique, mais aussi à ce que les radicaux réagissant avec des molécules peuvent transformer ces dernières en radicaux libres. Ainsi, le radical $\dot{O}H$ réagit avec une molécule d'hydrogène selon le schéma :

$$H_2 + \dot{O}H = H_2O + \dot{H}$$

ce qui montre que dans la réaction disparaît le radical OH, mais apparaît le radical $\dot{H}$ et de l'eau. L'action du radical OH sur l'oxyde de carbone donne CO_2 et un atome d'hydrogène :

$$CO + \dot{O}H = CO_2 + \dot{H}$$

Les radicaux d'hydrocarbures réagissent avec des molécules d'hydrocarbures en donnant naissance à d'autres radicaux ; par exemple :

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 = CH_4 + \dot{C}_2H_5$$

Les atomes de métaux alcalins sont de très énergiques radicaux ; on peut les obtenir par évaporation des métaux correspondants et ils peuvent participer alors à des réactions les plus variées ; par exemple :

$$\dot{N}a + HCl \rightarrow NaCl + \dot{H}$$

$$\dot{N}a + CH_3Cl \rightarrow NaCl + \dot{C}H_3$$

Les atomes d'hydrogène (ainsi que d'autres éléments) libres peuvent s'associer à des molécules saturées donnant naissance à de nouveaux radicaux, dits *radicaux complexes*. On a pu mettre en évidence des complexes tels que CH_5, NO_3 et étudier en détail le comportement du radical HO_2 ; on soupçonne l'existence du radical H_3O, etc. Ces radicaux sont moins actifs que les radicaux simples et il est probable qu'ils jouent dans les processus le rôle d'inhibiteurs des réactions.

Le rôle qui incombe aux radicaux dans la détermination des vitesses des réactions, c.-à-d. dans la cinétique chimique, ne se révéla que progressivement. Bien que les premières observations relatives aux réactions en chaîne en phase gazeuse datent de 1913 (Bodenstein), ce n'est qu'à la suite des recherches de N. Sémenov et de son école que l'on arriva à établir le rôle exclusif qui revient aux réactions en chaîne. Les fondements de la théorie des réactions en chaîne ont été établis par Bodenstein, Christiansen, Hinshelwood, Sémenov et d'autres.

On appelle *réaction en chaîne* un processus qui se produit avec intervention de radicaux libres et dans lequel se succèdent des réactions assurant la transformation des corps initiaux en produits, et ce dans des conditions telles que subsiste constamment une valence libre.

La réaction en chaîne typique est celle du chlore avec l'hydrogène initiée par des radiations lumineuses. L'absorption d'un quantum

de lumière provoque la dissociation d'une molécule de chlore en atomes. L'interaction d'un atome de chlore avec une molécule d'hydrogène fournit un atome d'hydrogène et une molécule HCl. Après que l'atome d'hydrogène a réagi avec une molécule Cl_2 pour donner une molécule de HCl et un atome de chlore, le processus se répète:

$$h\nu + Cl_2 = 2Cl$$

Chaque atome de chlore peut rencontrer soit une molécule d'hydrogène soit un autre atome de chlore. Comme cette concentration en molécules d'hydrogène est notablement plus élevée que celle des atomes de chlore, la probabilité d'une collision avec une molécule d'hydrogène est très grande. Cette « rencontre » conduit à la formation de HCl et d'un atome-radical H. La réaction en chaîne se propage et consomme des quantités de plus en plus grandes de chlore et d'hydrogène *). La réunion de deux radicaux identiques, de deux atomes d'hydrogène par exemple, ne peut se produire que lorsqu'à l'instant de leur collision il se trouve à proximité un troisième corps (les parois d'un récipient qui les contient par exemple) auquel pourrait être cédé l'excédent d'énergie. C'est la raison pour laquelle la recombinaison d'atomes libres se produit de préférence à la surface des parois qui est alors le lieu où la chaîne se brise:

$$Cl_2 + H_2 = HCl + \dot{H}$$

$$\dot{H} + Cl_2 = HCl + \dot{Cl}$$

$$\dot{Cl} + H_2 = HCl + \dot{H}$$

$$2H \xrightarrow[\text{paroi}]{} H_2 \text{ (rupture de la chaîne)}$$

L'apparition d'atomes de chlore au moment de la dissociation marque l'initiation d'une chaîne. Les étapes suivantes conduisant à la formation de HCl sont appelées réactions de propagation. Si, enfin, le radical est capté par une paroi du récipient ou s'il réagit avec des impuretés en formant de particules peu actives, ne pouvant participer aux réactions en chaîne, la chaîne est brisée. La vitesse de la réaction de rupture est alors proportionnelle à la concentration des radicaux (rupture linéaire).

Le radical peut disparaître par suite d'une réaction avec un autre radical qui conduit à la formation d'une paire d'électrons et à la saturation de la valence. Dans ce cas, la vitesse de rupture des chaînes est proportionnelle au produit des concentrations des radicaux (rupture quadratique). Lorsqu'un radical réagissant avec une molécule donne deux ou plusieurs radicaux, la chaîne se ramifie. Ainsi, un atome d'hydrogène réagissant avec une molécule d'oxygène fournit un radical OH et un radical ·O· (atome d'oxygène). Il est clair

*) Pour qu'une réaction en chaîne puisse se développer, il est indispensable que la réaction dégage une certaine quantité d'énergie; par exemple, la réaction de l'hydrogène avec l'iode n'a pas le caractère d'une réaction en chaîne.

que ce processus aura pour résultat une ramification de la chaîne, de sorte qu'on aura dès lors trois chaînes.

La vitesse des réactions en chaîne éprouve l'influence des traces d'impuretés, de la nature du matériau constituant les parois du récipient et même des dimensions du récipient. Si l'impureté peut engendrer des radicaux libres, sa présence accélèrera le processus, mais si elle favorise la rupture des chaînes, elle jouera le rôle d'inhibiteur de la réaction.

La combustion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène a fait l'objet de nombreuses études. Cette réaction est un exemple typique de réactions de propagation et de ramification des chaînes auxquelles participent des radicaux. La théorie des réactions de ce type a été élaborée par Sémenov. L'initiation d'une chaîne se produit grâce à une interaction directe entre les molécules H_2 et O_2 qui conduit à la formation des radicaux OH, H et HO_2:

$$H_2 + O_2 = 2\dot{O}H \qquad H_2 + O_2 = \dot{H} + H\dot{O}_2$$

Ces réactions sont lentes et, selon Sémenov, elles jouent le rôle d'un « mécanisme de détente ». Ensuite commencent à se propager les réactions auxquelles participent les radicaux:

$$\dot{O}H + H_2 = H_2O + \dot{H} \qquad (a)$$

$$\dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \ddot{O} \qquad (b)$$

$$\ddot{O} + H_2 = \dot{O}H + \dot{H} \qquad (c)$$

L'apparition de l'atome d'oxygène dans la réaction (b) déclenche une nouvelle chaîne; la chaîne initiale se ramifie ainsi et les différentes réactions consomment de plus en plus de molécules d'oxygène et d'hydrogène. La réaction la plus lente est la réaction (b) et c'est donc elle qui détermine la vitesse du processus global. Les réactions (a) et (c) se déroulent très rapidement. Si les radicaux H, OH et O sont adsorbés à la surface des parois du récipient, ils réagissent aisément avec les radicaux du même type qui vont diffuser de la masse gazeuse vers les parois, et les chaînes sont interrompues.

Les radicaux libres jouent un rôle considérable dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures. L'oxydation des hydrocarbures, qui a lieu à des températures supérieures à 300°, fournit des aldéhydes en tant que produits intermédiaires principaux.

Le méthane, par exemple, s'oxyde selon le schéma:

$$CH_4 + O_2 = \dot{C}H_3 + \dot{H}O_2 \qquad HCHO + O_2 = H\dot{C}O + \dot{H}O_2$$

$$\dot{C}H_3 + O_2 = HCHO + \dot{O}H \qquad H\dot{C}O + O_2 = CO + \dot{H}O_2$$

$$\dot{O}H + CH_4 = \dot{C}H_3 + H_2O \qquad \dot{H}O_2 + CH_4 = H_2O_2 + \dot{C}H_3$$

Le déroulement d'une réaction en chaîne dépend des valeurs relatives des probabilités de rupture ou de ramification des chaînes. Le radical H qui disparaît lors de sa réaction avec Cl_2 engendre le

radical Cl. Le nombre de centres actifs ne varie donc pas dans ce cas. Mais il existe une certaine probabilité pour qu'un centre actif disparaisse à la suite de sa collision avec une particule d'impureté, par exemple, ou au contraire qu'il entre en réaction telle qu'au lieu d'un centre actif il s'en forme deux et que la chaîne se ramifie. Si la probabilité de ramification est supérieure à la probabilité de rupture, la vitesse de la réaction ira en s'amplifiant jusqu'à ce que se produise l'explosion en chaîne.

10. Propriétés des radicaux libres

Les radicaux libres participent aux réactions d'oxydation des corps les plus divers. Les radicaux possédant des électrons célibataires ont tendance à gagner des électrons. C'est la raison pour laquelle les radicaux jouent souvent le rôle d'oxydants. Ils peuvent également enlever un atome d'hydrogène et donc assurer la déshydrogénation. Dans la théorie de l'oxydation de Bach-Englert on attribue un rôle important au stade de formation des peroxydes, qui apparaissent par addition d'une molécule d'oxygène sur un corps oxydé. La molécule d'oxygène est de par elle-même assez peu active, mais par réaction avec des radicaux elle forme des radicaux actifs, capables d'initier une réaction en chaîne. Une molécule d'oxygène peut devenir active par réaction avec un ion ferreux:

$$Fe^{2+} + O_2 = Fe^{3+} + (\dot{O} - \ddot{O})^-$$

où il apparaît un radical portant une charge excédentaire, c.-à-d. un radical-ion $(O{-}O)^-$. Ce radical-ion réagit énergiquement avec les molécules organiques en enlevant l'hydrogène ou en s'attachant à des liaisons non saturées. C'est la raison pour laquelle les ions ferreux catalysent les réactions d'oxydation en chaîne par l'oxygène moléculaire.

L'oxyde nitrique $N{=}\bar{O}$ est un radical libre, et cependant ses molécules ne manifestent qu'une très faible aptitude à former des dimères $(NO)_2$. Cet oxyde stable peut être chauffé à 500 °C sans être dissocié. La répartition de la densité électronique dans la molécule d'oxyde nitrique peut être représentée dans la méthode des doublets électroniques comme une superposition de plusieurs structures:

$$\underset{\text{I}}{\dot{N}^{+}{-}\bar{O},} \qquad \underset{\text{II}}{\dot{N}{=}O,} \qquad \underset{\text{III}}{\bar{N}{=}\dot{O}^{+},} \qquad \underset{\text{IV}}{N{-}\dot{O}}$$

Les structures I et III se trouvent en proportions approximativement égales et de ce fait le moment dipolaire de NO est voisin de zéro.

Le dioxyde nitrique NO_2 est, lui aussi, un radical libre stable. Sa stabilité est attribuée à une délocalisation de l'électron. Cependant, la molécule de NO_2 a une tendance assez marquée à former des dimères N_2O_4 et l'effet thermique accompagnant la formation du dimère atteint 13 kcal/mole. Le caractère du radical NO_2 se mani-

feste dans sa grande réactivité chimique ; cet oxyde réagit activement avec le phosphore, le soufre, l'eau, etc.

Au groupe des radicaux libres relativement stables appartiennent les composés du type :

R_3

R_1 — C_6H_2 — N — C_6H_4 — R_2

‖

O

R_4

Dans ces corps l'atome d'azote contribue de 40 % à la densité de spin. Certains composés, notamment ceux dont les radicaux R_1, R_2, R_3 et R_4 représentent les groupements CH_3O, sont suffisamment stables pour subsister pendant des années.

Par oxydation d'amines secondaires saturées ou des hydroxylamines on obtient des produits intermédiaires peu stables renfermant un oxygène monovalent, par exemple :



Dans ces composés l'électron célibataire n'est presque pas délocalisé et appartient à l'atome d'oxygène.

La grande réactivité chimique des radicaux fit que l'élaboration de méthodes de leur production devint un problème de grande importance industrielle. Ainsi, les radicaux participent aux réactions de polymérisation qui sont à la base de la production des matériaux synthétiques. On peut provoquer la polymérisation des oléfines en introduisant au sein de la masse de l'hydrocarbure le radical OH qui se forme, par exemple, lors de la décomposition de l'eau oxygénée. Le radical libre OH, en réagissant avec l'éthylène, donne la particule $HOCH_2CH_2$ qui est, elle aussi, un radical. Ce nouveau radical peut interagir avec une autre molécule d'éthylène et engendrer un autre radical encore plus complexe. C'est ainsi que se déroule la chaîne de réactions consécutives qui, en définitive, aboutit à un polymère, le polyéthylène.

Actuellement, pour accélérer la polymérisation, on utilise largement divers composés peroxydés dont la décomposition fournit une quantité suffisante de radicaux libres. Tous les facteurs susceptibles d'amorcer la décomposition des peroxydes favorisent la polymérisation par radicaux libres amorcée par les composés peroxydés. Ainsi, l'efficacité catalytique de l'eau oxygénée est renforcée en présence de sels de fer. Les radiations ultraviolettes, les rayons X et les rayons γ, donc toutes les radiations électromagnétiques dont les quanta possèdent une énergie importante, sont également capables d'accélérer la

polymérisation. C'est en agissant sur les molécules de corps en voie de polymérisation que les radiations provoquent une rupture de certaines liaisons chimiques et un partage des doublets électroniques, conduisant à l'apparition de radicaux libres.

Les radicaux libres jouent un rôle de première importance dans l'évolution des processus morbides tels que le mal des rayons. Lorsque l'organisme de l'homme ou d'un animal est soumis à l'action de rayons X, de rayons γ ou à un rayonnement corpusculaire, tels les rayons α, les cellules subissent des altérations qui sont parfois responsables d'un état morbide de l'être. Même des doses relativement faibles de ces radiations agissant pendant longtemps sont nocives. La raison pour laquelle les radiations exercent une si forte influence sur les corps biologiques réside en ce que les radiations, par interaction avec l'eau que renferme tout organisme, y font apparaître des radicaux libres. Les radiations peuvent agir également sur différentes molécules organiques provoquant leur ionisation, leur transformation en radicaux libres; c'est cependant avec l'eau que les radiations interagissent le plus facilement et on doit donc en tenir compte en tout premier lieu. La réaction est déclenchée par l'arrachement d'un électron d'une molécule d'eau:

$$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e$$

ensuite il se forme un radical OH:

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \dot{O}H$$

L'électron libéré est capté par une molécule d'eau et il se forme des radicaux H et OH:

$$H_2O + e \longrightarrow \dot{H} + OH^-$$

Les radicaux OH se combinent partiellement pour fournir de l'eau oxygénée. Les réactions citées sont celles qui prédominent et on est conduit à admettre qu'il est peu probable que les électrons sont captés par les corps dissous ou en suspension aqueuse. Les radicaux formés amorcent une réaction en chaîne par interaction avec les enzymes, les hormones et les protéines de la cellule.

11. Les réactions conjuguées

On dit que deux réactions chimiques sont conjuguées lorsque le déroulement de l'une ne peut s'effectuer que si la seconde réaction est en marche.

Les fondements de la théorie des réactions conjuguées ont été établis par N. Chilov. A l'heure actuelle, le domaine des réactions conjuguées acquiert une grande importance pour la recherche biologique, car il apparaît qu'un grand nombre de phénomènes chimiques se produisant dans les cellules vivantes sont des réactions conjuguées et telles que l'énergie consommée par la réaction à ΔG positif est fournie par une réaction à ΔG négatif. Ainsi, l'énergie dégagée par

les réactions auxquelles participe l'adénosine triphosphate est fournie à toute une série de processus parmi les plus importants dont la synthèse des protéines.

On est loin de connaître le mécanisme de conjugaison de toutes les réactions. En règle générale, la conjugaison des réactions exige qu'il se forme un produit intermédiaire actif participant aux deux réactions. Par exemple, la réaction d'oxydation du benzène par l'eau oxygénée se déroule fort lentement; par addition au mélange des corps réagissant d'un sel ferreux on accélère l'oxydation aussi bien du benzène que des ions ferreux. Les réactions:

$$H_2O_2 + Fe^{+2} = Fe^{+3} + OH^- + \dot{O}H$$

et

$$H_2O_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5OH + 2H_2O$$

sont des réactions conjuguées. Le produit intermédiaire qui participe aux deux réactions est le radical $\dot{O}H$; le processus évolue de telle sorte qu'un radical $\dot{O}H$ enlève un atome d'hydrogène à la molécule de benzène qui, par adjonction d'un second radical OH, forme une molécule de phénol C_6H_5OH *):

$$C_6H_6 + \dot{O}H \longrightarrow C_6\dot{H}_5 + H_2O$$
$$C_6H_5 + \dot{O}H \longrightarrow C_6H_5OH$$

Le corps qui participe aux deux réactions (ici l'eau oxygénée) est un acteur; le corps dont la présence est nécessaire pour amorcer une réaction conjuguée (les ions ferreux) est appelé inducteur; le corps qui est amené à participer à la réaction (le benzène) par effet inducteur est appelé accepteur.

*) Les radicaux C_6H_5 qui sont le premier produit intermédiaire de l'interaction du benzène avec les radicaux $\dot{O}H$ se combinent entre eux en donnant, en plus du phénol, des molécules de diphényle $C_6H_5—C_6H_5$.

18—070

Chapitre II

LA CATALYSE

1. Généralités

On remarqua depuis longtemps que l'on arrive à faire modifier la vitesse des réactions chimiques, parfois très intensément, par l'intervention de corps dont la composition chimique reste inchangée au cours de la réaction. Ce phénomène fut appelé *catalyse*. En général, il s'agit de l'accélération des transformations chimiques (catalyse positive), bien que l'on connaisse des cas de ralentissement des réactions (catalyse négative). En introduisant de la mousse de platine dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, on accélère la réaction au point de provoquer une explosion. En ajoutant quelques gouttes d'eau à un mélange d'iode et de poudre d'aluminium, on provoque une combustion vive, c.-à-d. une importante accélération de formation d'iodure d'aluminium. Ce sont là des exemples de catalyse positive. D'autre part, l'oxydation de certains composés non saturés, entrant dans la composition du caoutchouc, peut être freinée par addition de certaines amines, c'est donc un exemple de catalyse négative.

Dans ce qui suit nous étudierons surtout la catalyse positive qui joue un rôle extrêmement important dans l'industrie chimique et dont le mécanisme se laisse plus aisément préciser.

Nous appellerons catalyseurs des corps qui accélèrent les réactions chimiques et dont la composition chimique reste inchangée à l'issue de la réaction. Une telle définition laisserait entendre que les catalyseurs participent cependant d'une certaine manière à la réaction. Toute l'expérience pratique et théorique confirme le point de vue selon lequel tout catalyseur participe activement aux réactions. On peut modifier la vitesse d'une réaction en faisant varier l'énergie d'activation ou la position spatiale des molécules réagissantes dans un sens qui soit favorable au déroulement de la réaction. Les catalyseurs agissent sur ces deux facteurs. Le plus souvent le catalyseur réduit l'énergie d'activation, mais on connaît également des cas où l'accélération de la réaction est due à ce que le catalyseur modifie la position spatiale des molécules (effet d'orientation).

La diminution de l'énergie d'activation réalisée par le catalyseur dans une réaction provient de ce que ce dernier lui fournit un

nouveau cheminement dont les barrières d'activation sont plus basses. C'est là que réside tout le sens de l'utilisation des catalyseurs. Le fait que la réaction suit un autre chemin signifie que le catalyseur forme avec les corps réagissants des composés intermédiaires dont la décomposition régénère le catalyseur qui entre à nouveau dans la réaction. Il importe de bien se rendre compte de ce que le catalyseur ne déplace pas la position d'équilibre, ne faisant que favoriser l'atteinte de l'équilibre, et exerce une égale influence sur la constante de vitesse aussi bien de la réaction directe que de la réaction inverse.

Cette action est précisément rendue possible par la participation du catalyseur à la formation des composés intermédiaires; la nature de ces derniers est donc intéressante à connaître. On peut même dire que l'étude des composés intermédiaires est un des principaux problèmes de la science moderne de la catalyse.

Dans certains cas, malheureusement peu nombreux, on arrive à déterminer la composition et les propriétés des composés intermédiaires. Le carbonate de calcium joue le rôle d'un catalyseur vis-à-vis de la réaction de décomposition de l'acide acétique en acétone, eau et gaz carbonique. Dans la réaction catalytique le produit intermédiaire est l'acétate de calcium. On arrive à le prouver en chauffant de l'acétate de calcium pur; par élévation de température on obtient de l'acétone et du carbonate de calcium.

L'argument le plus direct permettant de décider de la justesse de tel ou tel schéma d'une réaction catalytique est celui qui consiste à isoler le composé intermédiaire présumé et à étudier la cinétique de sa décomposition. Si procédant de cette façon, on obtient les mêmes produits finaux et à la même vitesse à laquelle ils se forment dans le processus réel utilisant ce même catalyseur, le chercheur est en droit d'affirmer que le schéma proposé est correct.

N. Kobozev et ses collaborateurs ont procédé à l'étude de la composition et des propriétés des produits intermédiaires obtenus par décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions chromates et molybdates. Une étude systématique de la composition et des propriétés cinétiques des composés intermédiaires formés par décomposition de l'eau oxygénée a permis d'isoler toute une série de permolybdates, de pertungstates et de perchromates; la détermination des constantes de vitesse de la décomposition de ces produits a montré qu'elles correspondent aux constantes de vitesse des réactions catalytiques.

Mais dans un grand nombre de réactions on n'arrive pas à isoler les composés intermédiaires, soit du fait de leur trop grande instabilité, soit parce qu'ils sont adhérés à la surface du catalyseur (composés superficiels). Il paraît probable que dans la synthèse de l'ammoniac catalysée par le fer, les molécules d'azote soient fixées à la surface du fer. En effet, les recherches de Temkine et de Pyjev ont montré que la vitesse de la réaction de synthèse se trouve déterminée par la vitesse d'adsorption de l'azote; cependant, l'azote forme un

composé superficiel qui ne peut être isolé à l'état pur. Il en est de même dans le cas de la production de l'acide sulfurique par le procédé dit de contact à partir de l'oxyde sulfureux et de l'oxygène. A la surface du platine utilisé comme catalyseur de cette réaction, il se forme des oxydes de platine instables qui oxydent le gaz sulfureux. Actuellement, on utilise dans ce procédé en qualité de catalyseur divers composés de vanadium qui forment des produits intermédiaires d'une nature différente, mais que l'on n'a pu encore étudier d'une façon suffisamment détaillée.

Dans certains cas on arrive à découvrir les produits intermédiaires par la mise en œuvre d'un procédé physico-chimique ayant une sensibilité suffisante pour déceler la présence de traces de composés instables, par exemple l'analyse spectrochimique. Le produit intermédiaire, pour pouvoir jouer son rôle, ne doit pas être stable puisque c'est sa décomposition qui détermine la vitesse de la réaction catalysée. Les calculs théoriques pourraient permettre de définir l'ordre de grandeur des énergies de liaison caractéristiques des composés intermédiaires afin que ces derniers aient une efficacité catalytique maximale.

Les difficultés auxquelles on se heurte lorsqu'on cherche à isoler des composés intermédiaires instables conduisent à adopter la définition suivante: tout catalyseur est un corps pouvant influer sur la formation du complexe activé (Boreskov). En effet, que l'on réussisse ou pas à isoler les composés intermédiaires, on peut affirmer que le catalyseur intervient toujours dans la réaction en modifiant d'une manière ou d'une autre l'état de transition, de sorte que la définition donnée ci-dessus est la plus générale qui soit.

Les réactions catalytiques sont souvent liées à des réactions en chaîne faisant intervenir des radicaux. Certains corps se trouvant à l'origine d'une chaîne modifient leur état et ne sont pas de vrais catalyseurs; c'est le cas notamment de l'accélérateur de l'oxydation du méthane en formaldéhyde en présence d'oxydes d'azote.

Le dioxyde d'azote initie une réaction en chaîne en formant des radicaux $\dot{C}H_3$:

$$NO_2 + CH_4 = \dot{C}H_3 + HNO_2$$

La réaction en chaîne se propage de la façon suivante:

$$\dot{C}H_3 + O_2 = HCHO + \dot{O}H$$

$$CH_4 + \dot{O}H = \dot{C}H_3 + H_2O$$

On distingue d'habitude la catalyse homogène, où le catalyseur et les corps réagissants se trouvent dans le même état d'agrégation, et la catalyse hétérogène, où ils sont dans des états d'agrégation différents.

Le domaine de la catalyse homogène englobe les phénomènes qui se déroulent en solution sous l'action des acides ou des bases et que

l'on appelle catalyse acide-base. L'adjonction d'un proton à des molécules de corps les plus divers les rend actives en provoquant une redistribution des liaisons chimiques au sein des molécules et leur transformation chimique. Des effets analogues s'observent lorsqu'on enlève un proton d'une molécule. D'après les conceptions théoriques modernes, un acide est un composé susceptible de céder un proton, et une base, un composé capable de gagner un proton. De ce fait la catalyse acide-base peut être réalisée non seulement par des acides ou des bases proprement dits, mais par des composés pouvant être rangés dans la catégorie plus générale des acides ou des bases, définie par la théorie de Brönsted.

Désignons par AH un composé répondant à la notion généralisée d'acide et par B un composé répondant à la notion généralisée de base. L'évolution d'une catalyse acide-base, telle la déshydratation d'un alcool, peut être décrite par les équations suivantes. Cas d'une catalyse acide:

$$AH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2O\overset{+}{H}_2 + \overset{-}{A}$$

La particule instable $CH_3—CH_2—\overset{+}{O}H_2$ se dissocie en une molécule d'eau et un radical-ion:

$$CH_3-CH_2-\overset{+}{O}H_2 \rightarrow H_2O + CH_3-CH_2$$

le radical-ion fournit une molécule d'éthylène et l'ion H^+:

$$CH_3-CH_2^+ \rightarrow H^+ + C_2H_4$$

L'effet catalytique se ramène donc à la fixation d'un ion hydrogène à un remaniement de la molécule et au détachement d'un ion hydrogène.

Un exemple d'une catalyse base est fourni par la réaction de décomposition de la nitramine:

$$NH_2NO_2 + B \rightarrow NHNO_2 + \overset{+}{B}H$$

$$N\overset{-}{H}NO_2 \rightarrow N_2O + O\overset{-}{H}$$

$$BH^+ + OH^- \rightarrow H_2O + B$$

Le produit intermédiaire instable est $N\overset{-}{H}NO_2$ en état activé par perte d'un proton.

Dans nombre de réactions homogènes (oxydation, décomposition de l'eau oxygénée, polymérisations, synthèse d'alcools) un effet catalytique particulièrement énergique est assuré par des complexes des métaux de transition, particulièrement ceux du cuivre, du fer, du cobalt, du vanadium. Pour illustrer le mode d'action des complexes, examinons le schéma de l'oxydation de

l'éthylène en aldéhyde acétique par catalyse en présence de sels de palladium :

$$CH_2{=}CH_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

$$\left[PdCl_4\right]^{-2} + \boxed{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{-Cl^-} \left[Cl_2Pd(Cl)(H_2C{=}CH_2)\right]^-$$

$$\left[Cl_2Pd(Cl)(H_2C{=}CH_2)\right]^- + 2H_2O \xrightarrow{-Cl^- - H_3O^+} \left[Cl_2Pd(OH)(H_2C{=}CH_2)\right]^-$$

$$\left[Cl_2Pd(OH)(H_2C{=}CH_2)\right]^- + H_2O \longrightarrow \left[Cl_2Pd(CH_2CH_2OH)(H_2O)\right]^-$$

$$\left[Cl_2Pd(CH_2CH_2OH)(H_2O)\right]^- \longrightarrow \left[Cl_2Pd^0\right]^{-2} + \boxed{CH_3CHO} + H_3O^+$$

$$\left[Pd^0Cl_2\right]^{-2} + 2\left[Cu^{II}Cl_3\right]^- \longrightarrow \left[PdCl_4\right]^{-2} + 2\left[Cu^{I}Cl_2\right]^-$$

$$2\left[CuCl_2\right]^- + 2HCl + \boxed{\tfrac{1}{2}O} = H_2O + 2\left[CuCl_3\right]^-$$

Dans les phénomènes naturels les complexes catalyseurs assument les fonctions les plus importantes. La vitamine B_{12} est un composé complexe du cobalt, responsable de maturation des hématies; les métalloporphyrines du fer sont des composants de l'hémoglobine, de la catalase et de la peroxydase, etc. Il est donc compréhensible que l'étude des fonctions catalytiques des complexes métalliques présente un intérêt particulier.

Les complexes aminés du cuivre, du fer et d'autres métaux possèdent un grand pouvoir catalytique qui est fonction de la nature du ligand.

Dans le cas de la décomposition de l'eau oxygénée le complexe ammoniacal de cuivre fournissant l'ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ possède un pouvoir catalytique un million de fois plus intense que celui de l'ion cuivre ; en substituant à l'ammoniac d'autres amines on peut contrôler dans une large mesure l'activité catalytique du complexe. Il ressort de l'étude de ces complexes que la présence de l'azote aminé et d'une coordinence égale à quatre sont les facteurs augmentant l'activité catalytique. Si l'amine renferme deux groupes aminés, on obtient des chélates qui sont des complexes internes. L'existence d'un cycle interne contribue, lui aussi, à un renforcement de l'activité catalytique (L. Nikolaïev). Les complexes catalysent les réactions d'oxydation, d'hydrolyse, de décarboxylisation, de polymérisation, etc.

Les complexes peuvent également donner lieu à des réactions d'oxydation en chaîne, jouant le rôle d'initiateurs (N. Emmanuel, E. Dénissov, A. Chilov). Le mécanisme de leur action n'est pas toujours bien établi et diffère d'un cas à l'autre. Par exemple, la décomposition de l'eau oxygénée catalysée par des complexes du cuivre se déroule probablement par formation de composés intermédiaires instables et partiellement par un mécanisme radicalaire en chaîne.

Un caractère important de tous les catalyseurs est la sélectivité de leur action. Les catalyseurs accélèrent d'une manière particulièrement intense une réaction donnée ou un groupe de réactions déterminé. Les enzymes qui sont les catalyseurs de phénomènes biologiques agissent d'une manière strictement sélective et spécifique vis-à-vis de réactions bien déterminées. La sélectivité des catalyseurs industriels est bien moins marquée que celle des catalyseurs biologiques et c'est précisément le problème de l'accroissement de la spécificité des catalyseurs qui constitue une des préoccupations majeures des spécialistes. Bien souvent l'addition de quantités infimes de substances convenables permet d'accroître la spécificité de l'activité catalytique.

Dans la catalyse hétérogène les substances qui contribuent à augmenter l'activité des catalyseurs sont appelées promoteurs; la quantité de promoteurs que l'on ajoute au catalyseur est généralement faible et le promoteur peut ne posséder aucune activité vis-à-vis de la réaction catalysée. Ainsi, l'activité d'un catalyseur ferreux utilisé dans la synthèse de l'ammoniac peut être accrue par addition de 3 % d'oxydes de potassium et d'aluminium qui de par eux-mêmes ne présentent aucun pouvoir catalytique vis-à-vis de la réaction considérée.

Les corps diminuant l'activité catalytique sont qualifiés de poisons catalytiques. Leurs effets se manifestent surtout dans la catalyse hétérogène. Ainsi, de très faibles quantités d'hydrogène sulfuré, d'acétylène ou d'oxygène peuvent diminuer considérablement l'activité catalytique du platine dans la réaction d'oxydation du gaz sulfureux. Le fait que même une trace infinie de poison puisse supprimer l'activité d'une grande masse de catalyseur montre qu'une partie seulement de la surface d'un catalyseur hétérogène participe effectivement à la catalyse. On dispose de nombreuses données expérimentales témoignant de ce que la surface des catalyseurs usuels est loin d'être homogène.

On admet donc que la catalyse ne se développe que sur un nombre relativement petit de régions actives de la surface que l'on appelle des centres actifs.

Dans ce qui suit nous n'appliquerons la notion de centre actif que par rapport aux catalyseurs solides. car la surface de tout liquide est homogène et les catalyseurs liquides sont bien moins sensibles à l'empoisonnement.

Toute une série de particularités distingue la catalyse par les

métaux et les semiconducteurs de celle par des corps tels les alumosilicates et les isolants. Bien souvent l'activité catalytique des métaux est due aux minces couches d'oxydes (ou de sulfures) qui se forment par interaction du métal avec le milieu ambiant, aussi est-il souvent difficile d'étudier expérimentalement l'activité catalytique des métaux eux-mêmes. Cependant il ne peut subsister aucun doute quant au rôle que jouent les électrons dans l'activité catalytique des métaux et des semiconducteurs. Le modèle que l'on adopte souvent est celui d'un cristal métallique parfait ne comportant aucun défaut. Un tel modèle ne peut cependant être considéré comme convenable, car l'expérience montre que la réaction catalytique est localisée généralement en zones d'irrégularités cristallines.

Au point de vue de la théorie de l'état de transition, l'accroissement de la vitesse de la réaction dû à l'action catalytique de la surface doit être attribué à ce que l'énergie d'activation du complexe activé adsorbé à la surface du catalyseur est plus faible que celle d'une réaction réalisée en phase homogène.

La catalyse hétérogène débute par une adsorption des corps initiaux (ou tout au moins de l'un d'eux) ; cette première étape n'exige qu'une faible énergie d'activation (adsorption activée) et est suivie de la réaction proprement dite qui s'effectue par l'intermédiaire du complexe activé adsorbé ; cette dernière réaction se déroule plus rapidement qu'en phase homogène ; enfin les produits de la réaction doivent être éliminés par désorption, cette désorption n'exigeant, elle aussi, qu'une petite énergie d'activation. Ce schéma présuppose que l'apport des corps réagissants à la surface ainsi que l'élimination des produits s'effectuent librement et à une vitesse suffisante pour que l'allure cinétique de la réaction n'en soit pas affectée.

2. Les théories de la catalyse

Pour les catalyseurs cristallins, caractérisés par une disposition spatiale régulière des particules, fortement adhérées les unes aux autres, il existe certaines relations entre les distances interatomiques dans la molécule réagissante et les distances réticulaires et la régularité géométrique des particules du catalyseur. Ces relations se trouvent à la base de la théorie des multiplets de A. Balandine.

D'après la *théorie des multiplets*, les points auxquels se fixent les molécules réagissantes sont répartis sur la surface du catalyseur d'une manière géométriquement régulière, correspondant à l'arrangement des atomes du réseau cristallin. Dans le cas où à proximité d un tel « centre actif » se fixent deux atomes, une liaison chimique s'établit entre eux, et de ce fait leur liaison avec d'autres atomes s'en trouvera grandement affaiblie. Ceci crée des conditions favorables pour une transformation chimique. Par exemple, la déshydrogénation des alcools pourrait être représentée par le schéma fig. 58. Il est évident que l'effet catalytique doit dépendre du rapport des

distances séparant les centres actifs de la surface aux distances interatomiques dans la molécule d'alcool.

L'expérience montre que pour les réactions de déshydrogénation ne conviennent en qualité de catalyseur que les métaux dont les atomes forment une maille carrée ou triangulaire, où les distances interatomiques sont comprises entre 2,47 et 2,8 Å.

La réalisation de réactions plus compliquées peut résulter de ce que la molécule recouvre simultanément un grand nombre de centres actifs (quatre ou six par exemple). Il va de soi que même dans

Fig. 58. Décomposition de l'alcool en présence de catalyseur:
● — atomes de catalyseur

ce cas les centres actifs de la surface conservent une répartition géométrique régulière. Cette théorie ne tient aucun compte de la nature des forces d'interaction des atomes; dans sa première variante la théorie de Balandine n'envisageait que des relations purement géométriques, mais par la suite elle a été complétée par des considérations d'ordre énergétique.

L'énergie de liaison entre atomes d'une molécule réagissante se trouve réduite du fait des interactions se produisant entre ses atomes et les atomes de catalyseur.

Afin qu'à la surface du catalyseur puisse se dérouler une réaction telle que

$$AB+CD=AC+BD$$

nous devons admettre qu'entre les atomes constituant ces molécules et les atomes de catalyseur s'établissent de nouvelles liaisons chimiques.

Supposons qu'à la surface du catalyseur les molécules se dissocient en atomes. Si nous désignons par K les atomes de catalyseur, nous pourrons dire que les liaisons A—B et C—D seront rompues et que les liaisons A — K, B — K, C — K et D — K seront établies à la surface du catalyseur. Dans le complexe « multiplet » ainsi obtenu ces liaisons seront ensuite rompues et de nouvelles liaisons entre les atomes A et C et les atomes B et D seront formées. Enfin les molécules AC et BD seront éliminées par désorption de la surface du catalyseur. La variation d'énergie ΔU_{I} du système dans la formation de liaisons avec le catalyseur sera :

$$\Delta U_{\mathrm{I}}=-D_{\mathrm{AB}}-D_{\mathrm{CD}}+E_{\mathrm{AK}}+E_{\mathrm{BK}}+E_{\mathrm{CK}}+E_{\mathrm{DK}},$$

où D représente l'énergie de dissociation des molécules et E l'énergie de liaison.

La variation d'énergie correspondant à la décomposition du complexe multiplet en molécules AC, BC et en atomes de catalyseur K sera :

$$\Delta U_{II} = D_{AC} + D_{BD} - E_{AK} - E_{CK} - E_{BK} - E_{DK}$$

Si l'énergie de liaison des atomes A, B, C, D avec les atomes de catalyseur est très grande, l'effet catalytique en sera affaibli, puisque la désorption des molécules AC et BD formées sera alors difficile. Une trop faible énergie de liaison est également défavorable, car la dissociation des molécules initiales et leur adsorption sont faibles. Les conditions les plus propices à la catalyse sont celles où les énergies de formation et de décomposition du « multiplet » sont :

$$\Delta U_{I} = \Delta U_{II}$$

N. Kobosev qui étudia les propriétés des couches diluées de catalyseurs déposées sur des supports inactifs arriva à la conclusion que seuls des ensembles d'un nombre déterminé, souvent réduit, de particules du catalyseur sont susceptibles de manifester un pouvoir catalytique. Selon cet auteur, pour que la réaction de synthèse entre l'azote et l'hydrogène puisse se produire, il suffit d'un groupe actif de trois atomes de fer ; pour catalyser la réaction entre l'hydrogène et des composés organiques, il faut que les groupes actifs comportent chacun deux atomes de palladium. Ces ensembles se trouvant à la surface d'un catalyseur solide ne peuvent s'associer les uns aux autres parce que la surface catalytique est fort irrégulière et les particules ne peuvent migrer dans toutes les directions possibles. Leur mouvement est limité par une petite région de cette surface appelée zone de migration.

Au cours de ces dernières années Dauden, Volkenstein, Hauffe se sont attaqués au problème de l'établissement de corrélations théoriques entre les propriétés électroniques des solides et leur activité catalytique.

L'idée fondamentale de la théorie électronique de la catalyse consiste à admettre, primo, qu'il se produit un échange d'électrons entre le catalyseur et les corps réagissants, ce qui permet aux atomes et molécules chimisorbés de se fixer sur la surface, et secundo, que, les particules réagissantes portant des charges électriques, les réactions s'en trouvent facilitées. On peut, par exemple, représenter la décomposition d'oxyde nitreux N_2O sur la surface d'un semiconducteur de type *n* par le schéma suivant :

1. Un électron du catalyseur est capté par l'oxyde nitreux N_2O, ce qui donne lieu à la formation d'ions O^- :

$$e + N_2O \rightarrow O^- + 2N_2$$

2. Les ions O^- se transforment en molécules O_2 et cèdent les électrons au catalyseur :

$$2O^- \rightleftarrows O_2 + 2e^-$$

En outre, les ions O^- réagissent avec les molécules d'oxyde nitreux et provoquent ainsi leur décomposition:

$$\bar{O}+N_2O \longrightarrow N_2+O_2+\bar{e}$$

D'après les conceptions développées par F. Volkenstein, la chimisorption en surface d'un solide peut être « forte ou faible » selon que la particule chimisorbée initialement neutre reste neutre ou qu'elle retient près de soi un électron libre (ou un trou) du réseau cristallin. En qualité d'exemple de l'adsorption d'un atome par un cristal ionique, considérons la liaison qui s'établit entre un atome de sodium et un cristal de chlorure de sodium. Une liaison faible est représentée par le schéma fig. 59 *). Un électron de l'atome de sodium est partiellement capté par le réseau, ce qui donne naissance à une liaison monoélectronique analogue à celle existant dans l'ion H_2^+. Le problème peut donc être traité comme monoélectronique. Dans un cas concret on peut évaluer la « fraction » d'électron captée par le réseau cristallin et déterminer la variation de l'énergie E en fonction de la distance séparant l'atome adsorbé de la surface du cristal. L'énergie E dépend de la distance r de telle façon que cette énergie est minimale pour une valeur déterminée de $r = r_0$. C'est la distance qui correspond à l'état de chimisorption. Une liaison faible peut se transformer en une liaison forte si un électron libre du réseau se trouvera capté et localisé dans la liaison; dans ce cas il s'établira une liaison homopolaire à deux électrons, analogue à celle qui existe dans une molécule (voir fig. 59).

Pour la catalyse c'est la liaison monoélectronique faible qui présente le plus d'intérêt. Il est utile de souligner les analogies et les différences existant entre une réaction ordinaire et une chimisorption. Le lecteur pourrait être induit à penser que lors d'une chimisorption sur un cristal ionique de chlorure de sodium on devrait obtenir soit un ion Na_2^+, soit une molécule Na_2. La mise en œuvre de la mécanique quantique montre que lorsqu'on cherche à calculer la fonction d'onde de l'électron dans une chimisorption, on doit tenir compte non seulement de l'interaction des deux atomes concernés, mais aussi des effets dus à leur entourage. La présence d'autres ions se manifeste en modifiant la valeur de l'énergie potentielle et bien que qualitativement tout se passe comme lors de la formation d'ions ou de molécules ordinaires, une analyse plus poussée du phénomène fait apparaître sa nature complexe et ceci ne nous autorise pas à considérer les particules chimisorbées comme indépendantes de tous les systèmes atomiques qui les entourent.

---

*) La fonction d'onde de l'électron, figurant dans l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, dépend des coordonnées et de la distance (r) séparant l'atome de la surface. L'hamiltonien doit tenir compte de l'énergie potentielle U_I de l'électron soumis à l'action du champ créé par tous les ions du réseau cristallin, de l'énergie U_{II} due à l'action du champ créé par l'atome de sodium ionisé et de l'énergie U représentant l'interaction de l'ion sodium avec les ions du réseau

L'adsorption par les surfaces métalliques s'accompagne également d'un échange d'électrons. Les métaux typiques, tel le sodium, dont les électrons de valence forment une bande *s*, cèdent aisément leurs électrons et de ce fait toute adsorption en leur surface donne lieu à une réaction chimique et à l'oxydation du métal.

Les métaux de transition que l'on utilise généralement en qualité de catalyseurs se distinguent des autres métaux par le fait qu'à l'état cristallin les orbitales *s*, *d* et *p* se recouvrent mutuellement et les électrons *d* acquièrent la possibilité de s'échapper du métal.

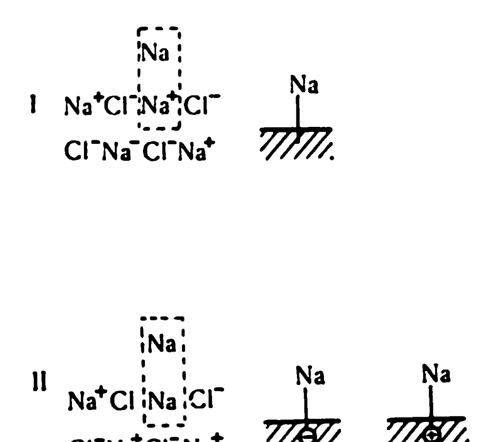


Fig. 59. Adsorption d'un atome de sodium à la surface d'un cristal de chlorure de sodium :

I — liaison monoélectronique; II — liaison biélectronique; le trait de liaison entre Na et la surface représente une liaison faible où l'électron de valence est célibataire; le trait de liaison entre Na et la surface marqué d'un signe plus ou moins représente une liaison forte où l'électron de valence de l'atome de sodium s'apparie à un électron du réseau cristallin (liaison de type *n*) ou participe à une recombinaison avec un trou du réseau (liaison *p*)

D'autre part, l'existence de places vacantes dans les orbitales *d* offre la possibilité de capter des électrons. Autrement dit, les métaux de transition peuvent se comporter aussi bien comme des donneurs que comme des accepteurs d'électrons. Cependant le rôle des orbitales *d* n'est pas encore tranché. Pauling, par exemple, considère que les électrons des orbitales *d* peuvent pour une part participer à la formation de liaisons covalentes entre les atomes de métal (dans ce cas les fonctions d'onde sont hybrides) et pour une part se comporter comme des électrons antiliants. Ce sont les électrons antiliants qui sont responsables de l'activité catalytique. D'autres chercheurs (tel Dauden) estiment qu'aussi bien les électrons *p* et *d* liants que les électrons *d* antiliants peuvent intervenir dans la chimisorption ; les électrons liants n'interviennent cependant qu'aux hautes températures et les liaisons qu'ils forment sont plus fortes. Quant à la possibilité que posséderait un électron de s'échapper du métal, on doit la caractériser par la valeur du travail de sortie φ qui est le travail qu'il faut dépenser pour arracher un électron du réseau métallique. Posons que lors de l'adsorption d'une molécule un électron du

métal s'attache à celle-ci. La fixation d'un électron sur une molécule s'accompagne d'un dégagement d'énergie. La quantité d'énergie libérée dépend de l'affinité électronique ; dans le cas de l'adsorption la valeur de l'affinité électronique se trouve être différente du cas usuel, de sorte qu'il s'agit ici de l'affinité électronique pour la molécule adsorbée. Il est évident que la transition d'un électron n'est possible que si l'affinité électronique est plus grande que le travail de sortie $\varepsilon > \varphi$. La différence $\varepsilon - \varphi = E$ représente la chaleur d'adsorption. A cette dernière on doit ajouter encore une quantité correspondant à l'énergie d'échange au cas où entre le métal et la molécule s'établirait une liaison covalente.

Si d'autre part l'adsorption donne lieu à une dissociation de la molécule en atomes (par exemple la molécule O_2 se dissocie en 2O), l'énergie nécessaire à cette dissociation est fournie par la chaleur d'adsorption, de sorte que la valeur de E résultante sera plus petite. L'adsorption de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et des hydrocarbures saturés s'accompagne d une dissociation. Mais si la molécule possède des liaisons multiples ou des paires d'électrons non partagées, celles-ci participent à l'établissement de liaisons avec le métal (notamment de liaisons π) et on n'observe aucune dissociation.

Lorsqu'à la surface d'un métal il se forme par chimisorption une couche de particules portant des charges négatives (comme dans l'exemple cité), les électrons du métal éprouvent plus de difficultés pour s'en échapper, autrement dit, le travail de sortie φ des électrons devient plus grand et la chaleur d'adsorption diminue. Les particules adsorbées créent donc elles-mêmes une barrière s'opposant à la chimisorption ultérieure de nouvelles particules. En cours d'un processus de catalyse les métaux se recouvrent souvent d'une mince couche de corps composés, ordinairement des oxydes, de sorte que la catalyse est assurée en fait non par le métal, mais par la « gaine » d'oxyde enrobant le métal. Les propriétés catalytiques des oxydes, des sulfures et d'autres composés des métaux de transition se manifestent assez nettement.

Un grand nombre de catalyseurs utilisés dans l'industrie chimique sont des oxydes, des sulfures ou des mélanges de ceux-ci qui tous sont doués de propriétés semiconductrices. Dans les semiconducteurs la bande de conduction est séparée de la bande de valence par une bande interdite, autrement dit, les électrons ne peuvent passer de la bande de valence dans la bande de conduction qu'à la condition d'acquérir un certain excédent d'énergie. Les impuretés présentes dans le semiconducteur créent des niveaux d'énergie supplémentaires; de tels niveaux peuvent être créés par toutes sortes de défauts du réseau cristallin. Les niveaux d'énergie sont disposés dans la bande interdite, c.-à-d. entre la bande de valence et la bande de conduction (fig. 60). S'il se forme, par exemple, à proximité du bord inférieur de la bande de conduction un niveau capable de céder un électron, cet électron pourra passer dans la bande de conduction et prendre part au transport de courant. De même, si au

voisinage du bord supérieur de la bande de valence il apparaît un niveau énergétique correspondant à un atome d'impureté apte à gagner un électron, cet électron pourra se fixer sur un tel atome en laissant derrière soi dans la bande de valence une place vacante ou trou; ce trou se comportera comme un charge positive. La conductibilité électrique d'un semiconducteur est déterminée par le mouvement des électrons de la bande de conduction et celui des trous de la bande de valence. Elle peut être assurée par des électrons, par des trous ou être mixte. Les défauts du réseau qui font apparaître des trous (niveaux accepteurs) ou des électrons (niveaux donneurs) sont appelés *défauts accepteurs* ou *donneurs* (ou *électroniques*). Un semiconducteur typiquement électronique (de type *n*) est l'oxyde de zinc, tandis que l'oxyde de nickel ou l'oxyde de chrome sont des semiconducteurs par trous (de type *p*).

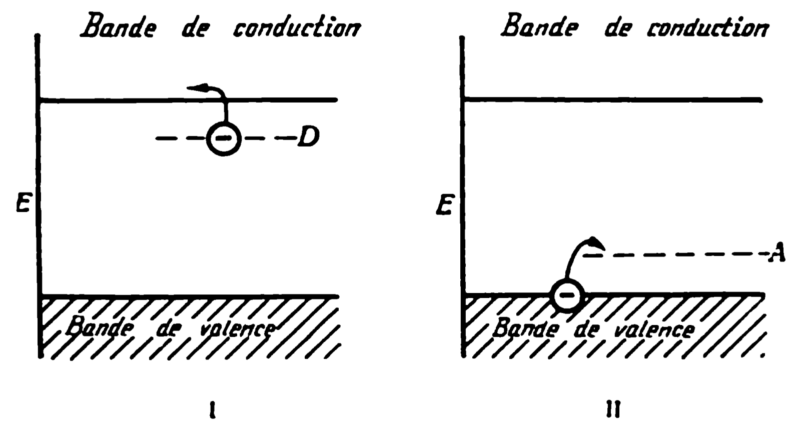


Fig. 60. Représentation des niveaux énergétiques des impuretés dans un schéma de la structure de bandes des semiconducteurs:

I — D, niveau donneur assurant une conduction électronique; II — A, niveau accepteur assurant une conduction par trous

Pour qu'une particule chimisorbée puisse gagner un des électrons du semiconducteur, il faut que cet électron soit excité dans la bande de conduction.

On peut considérer toute libération d'un électron comme une des étapes d'une réaction chimique et, de ce fait, elle ne sera possible que si le potentiel chimique de l'électron dans l'état initial (électron du semiconducteur) est plus grand qu'à l'état final (électron gagné par une particule chimisorbée). Dans notre étude de la structure des solides nous avions remarqué que le niveau énergétique caractérisant le potentiel chimique moyen de tous les électrons est dénommé *niveau de Fermi*, disposé entre la bande de valence et la bande de conduction. Si la bande de conduction est entièrement vide, le niveau de Fermi marquera la limite supérieure de la bande de valence. La position du niveau de Fermi est en relation avec l'aptitude du semiconducteur à réaliser tel ou tel autre type de chimisorption (F. Volkenstein). En effet, une particule peut être liée à la

surface du cristal soit par une liaison monoélectronique faible, soit par une liaison biélectronique forte. Dans le cas le plus général on se trouve en présence d'un équilibre dynamique entre ces deux modes de liaison des particules N d'une espèce donnée, de sorte qu'une partie de celles-ci seront dans l'état de liaison faible, tandis que l'autre dans l'état de liaison forte : liaison donneur ou accepteur. L'établissement d'un état donneur peut être dû à la capture d'un électron du réseau par la particule adsorbée. De ce fait on trouvera sur la surface des particules chargées et des particules neutres : N^+, N^-, N^0.

Pour un semiconducteur pur, lors du déplacement du niveau de Fermi de bas en haut, la quantité relative de particules N^-, liées à la surface par une liaison accepteur, croît, tandis que la quantité relative de particules N^+ liées par une liaison donneur décroît ; le nombre de particules neutres passe par un maximum. Si le semiconducteur renferme des défauts qui sont répartis, comme c'est le cas général, d'une façon non uniforme, les bandes énergétiques se déforment. Le résultat en est que l'on trouvera sur une seule et même surface les positions du niveau de Fermi et des niveaux dus aux défauts variant d'un point à l'autre, toute une gamme de répartitions de liaisons à caractères donneur et accepteur. La théorie électronique de la catalyse fournit une interprétation de la nature de la chimisorption et de l'existence de différents états des particules adsorbées, et de plus elle établit une corrélation entre la concentration des différents types de particules et la position du niveau de Fermi. Il en résulte que, lorsqu'on cherche à préciser le rôle joué par les imperfections chimiques ou structurales du cristal, on doit commencer par étudier l'influence qu'exercent ces imperfections sur la position du niveau de Fermi, ou ce qui revient au même, sur l'activité chimique des électrons dans le système considéré.

On peut comprendre dès lors que la vitesse d'une réaction utilisant un catalyseur dépende de la position du niveau de Fermi. F. Volkenstein subdivise les réactions hétérogènes en deux classes principales. Les réactions de la première classe évoluent d'autant plus vite que le niveau de Fermi est plus proche du bord inférieur de la bande de conduction ; ces réactions sont du type accepteur, c.-à-d. accélérées en présence d'électrons libres. Les réactions de la seconde classe sont du type donneur, c.-à-d. accélérées en présence de trous libres, et se déroulent donc d'autant plus rapidement que le niveau de Fermi est situé plus près du bord supérieur de la bande de valence.

Les difficultés à appliquer ces considérations à la pratique sont dues à ce que, d'une part, une seule et même réaction peut emprunter différentes voies et que les schémas présumés des réactions sont plus ou moins arbitraires et que, d'autre part, la position du niveau de Fermi dans les régions de la surface où s'effectue la réaction dépend non seulement de la nature du catalyseur et des impuretés qu'il renferme, mais aussi des gaz adsorbés en surface, et de nombreux autres facteurs dont il est fort difficile de tenir compte.

3. Applications pratiques de la catalyse

Une des fabrications industrielles où les catalyseurs jouent un rôle prépondérant est sans conteste la fabrication de l'acide sulfurique. Pendant longtemps on utilisait pour provoquer l'oxydation de l'anhydride sulfureux un catalyseur en platine, dont le mécanisme d'action est probablement basé sur la formation à sa surface d'oxydes de platine instables tels que PtO et PtO_2, qui oxydent le gaz sulfureux et qui se régénèrent en présence de l'oxygène atmosphérique.

Le coût élevé de ce catalyseur, ainsi que sa grande sensibilité aux poisons rend la recherche de nouveaux catalyseurs exempts de ces inconvénients fort actuelle. G. Boreskov proposa d'utiliser un nouveau catalyseur à base de zéolithe d'aluminium. On l'obtient par réaction entre une solution acide de chlorures d'aluminium et de baryum avec une solution alcaline de vanadate et de silicate de calcium.

Un autre produit de grande importance industrielle est l'ammoniac que l'on obtient par synthèse en utilisant des catalyseurs renfermant du fer. La réaction de l'hydrogène avec l'azote peut avoir un grand rendement aux basses températures, où la vitesse de la réaction est faible; on est donc obligé de faire appel à la catalyse. A 400 °C un mélange gazeux en équilibre contient 0,405 % d'ammoniac, tandis qu'à 600 °C, il n'en renferme plus que 0,047 % (en volume); une élévation de température de 200° réduit de 10 fois la quantité d'ammoniac. La synthèse de l'ammoniac s'accompagne d une diminution de volume, aussi un accroissement de pression déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ammoniac. Les données ci-dessus se rapportaient à une pression de 1 atm.

La vitesse v de la réaction est déterminée par l'adsorption activée de l'azote par la surface du catalyseur.

La vitesse de la synthèse obéit à l'équation établie par Temkine et Pyjev:

$$v = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{N_2}}{p^2_{NH_3}} \right) - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha}$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de la formation et de la décomposition de l'ammoniac, p les pressions partielles des gaz, et α une constante peu différente de 0,5.

C'est cependant la chimie des hydrocarbures qui a le plus bénéficié de la mise en œuvre de la catalyse. Les catalyseurs découverts par Sabatier, Zélinski, Youriev, Kazanski et autres permirent de réaliser des transformations mutuelles de différents hydrocarbures, qui auparavant paraissaient inconcevables. Même les paraffines, corps relativement inertes, peuvent participer, grâce aux catalyseurs, à un grand nombre de réactions, notamment celles donnant des composés aromatiques. A l'aide des catalyseurs on obtient des hydrocarbures à partir du gaz à l'eau et synthétise toute une gamme de composés oxygénés.

Parmi les catalyseurs utilisés dans la chimie des hydrocarbures, une place de choix est occupée par les métaux du groupe du platine, ainsi que les pellicules de nickel déposées à la surface de la silice. Les réactions indiquées ci-dessous représentent des cas typiques de processus catalysés.

1. Synthèse des hydrocarbures:

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow \text{hydrocarbures}$$

2. Déshydrogénation des naphtènes en vue de produire des hydrocarbures aromatiques:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow \quad + 3H_2$$

3. Isomérisation des paraffines:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!> CHCH_2CH_3$$

4. Déshydro-isomérisation des pentanaphtènes:

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & — & CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} \longrightarrow \quad + 3H$$

5. Cyclisation et déshydrogénation des paraffines:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH_2 \\ & CH_2 & \end{array} + H_2 \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \end{array} \quad + 3H_2$$

6. Cracking:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2$$

7. Alcoylation:

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5$$

En 1908, E. Orlov observa l'action catalytique des métaux (nickel et palladium) sur la transformation du gaz à l'eau en éthylène. Selon la nature du catalyseur, le gaz à l'eau peut fournir des produits différents. Le nickel promu par les oxydes de thorium et

de magnésium permet d'obtenir principalement du méthane; les catalyseurs en fer, cobalt et nickel promus par les oxydes de thorium, de magnésium, de potassium et d'aluminium permettent la formation d'hydrocarbures saturés et un certain nombre de composés oxygénés.

La déshydrogénation du cyclohexane et l'hydrogénation du benzène sont accélérées en présence du platine, du nickel et de certains autres métaux. Ces réactions sont réalisées à chaud et les vapeurs d'hydrocarbures passent au-dessus du catalyseur. Un grand nombre de composés organiques peuvent être hydrogénés à basse température, notamment en solution. Alors il devient possible d'étudier le comportement électronique du catalyseur en cours de catalyse par la mesure de son potentiel d'électrode. Des études dans cette voie ont été entreprises par Sokolski, Froumkine, Chlyguine et fournirent des résultats intéressants.

Le platine ainsi que les oxydes d'aluminium et de chrome sont capables de catalyser des réactions provoquant une restructuration de la molécule d'hydrocarbures, c.-à-d. des isomérisations ou déshydro-isomérisations (exemple 3 et 4 ci-dessus). D'une grande importance sont les réactions de transformation d'hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures aromatiques, car c'est un moyen de production de carburants à grand nombre d'octane. Cette réaction est activée par un catalyseur en platine déposé sur de l'oxyde d'aluminium, ainsi que par les oxydes de chrome et de zinc. En qualité de catalyseur on peut utiliser le platine déposé sur du charbon, l'oxyde de chrome déposé sur de l'oxyde d'aluminium, des mélanges d'oxydes de vanadium (pentavalent), de chrome et de molybdène déposés sur de l'oxyde d'aluminium, du dioxyde de thorium, du sulfure de molybdène, etc.

Certains catalyseurs (cuivre, palladium) favorisent la déshydrogénation des oléfines, tandis que d'autres (fer, nickel, cobalt) accélèrent leur décomposition en carbone et hydrogène; les silicates d'aluminium facilitent la polymérisation des oléfines, leur isomérisation et leur décomposition. Ce sont précisément les silicates d'aluminium qui se sont avérés être les matériaux les plus convenables pour servir de base à la fabrication de divers catalyseurs de cracking. Leurs propriétés peuvent être modifiées dans le sens voulu par introduction d'additions, ce qui les rend aptes à assumer diverses fonctions catalytiques. Certaines argiles naturelles telle la montmorillonite ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$) peuvent être utilisées pour la préparation de catalyseurs de cracking. Le cracking catalysé permet d'obtenir une proportion plus importante d'hydrocarbures aromatiques et à chaînes ramifiées, ce qui relève le nombre d'octane du carburant. La réaction qui permet d'introduire dans une molécule organique des alcoyles est appelée *alcoylation*. Pour catalyser l'alcoylation, on fait appel au chlorure ou bromure d'aluminium, à l'acide sulfurique, au trifluorure de bore, etc. G. Gustavson réussit à isoler des complexes tels que $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$, $Al_2Br_6 \cdot 6C_6H_6$, etc. V. Korchak montra que les

halogénures d'aluminium forment avec les hydrocarbures des composés intermédiaires du type $Al_2Cl_6 \cdot 6ArH \cdot HCl$, où Ar désigne un aryle (C_6H_5 par exemple) ou encore $Al_2Cl_6 \cdot RCl \cdot AlCl_4$, où R est un groupe alcoyle. Ce sont des complexes ternaires renfermant les groupes Al^+Cl_2 et $AlCl_4^-$. D'après V. Korchak et L. Lébédev, le mécanisme d'alcoylation pourrait être représenté par le schéma suivant :

$$\begin{bmatrix} AlCl_2 + Cl + R^+ \\ AlCl_4^- + H^+ + C_6H_5^- \end{bmatrix} \longrightarrow \underset{\text{Produit d'alcoylation}}{C_6H_5R} + HCl + Al_2Cl_6$$

On connaît un grand nombre de réactions catalytiques hétérogènes dans lesquelles se produit un transfert de protons. En effet, les processus protoniques non seulement sont importants en catalyse homogène, mais déterminent l'activité catalytique d'un grand nombre de corps, qui dans les conditions usuelles possèdent des propriétés diélectriques. Le groupe le plus important de réactions de ce type est sans conteste celui qui est catalysé par les silicates d'aluminium.

Les silicates d'aluminium se comportent comme des donneurs de protons, c.-à-d. comme des acides, notamment dans le cas du cracking catalysé. On admet que la fonction acide est due aux groupes $(HAlSiO)_x$. Au point de vue cristallochimique, l'existence de ces groupes s'interprète aisément. Si nous projetons sur un plan le réseau de la silice, nous obtenons le réseau plan :

```
         |        |        |
  — O — Si — O — Si — O — Si — O —
         |        |        |
         O        O        O
         |        |        |
  — O — Si — O — Si — O — Si — O —
         |        |        |
```

En substituant à un atome de silicium un atome d'aluminium, nous réduisons le nombre de charges positives dans le réseau, et pour rétablir l'électroneutralité, nous devons ajouter un cation. On admet que c'est par ce mécanisme que le silicate d'aluminium arrive à retenir des ions hydrogène, c.-à-d. des protons, dans son réseau ; les protons H^+ sont actifs et aptes à prendre part à des réactions d'échange :

```
         |        |        |                  |        |
       — Si — O — Si — O — Si —          O — Si — O — Si —
         |        |        |                  |        |
         O        O        O  .               O        O
         |        |        |                  |        |
  — O — Si — O — Si — O — Al ···  H — O — Si — O — Si —
         |        |        |                  |        |
         O        O        O                  O        O
         |        |        |                  |        |
```

A. Ballod et K. Toptchiéva estiment que le silicate d'aluminium favorise la décomposition d'une molécule d'hydrocarbure en cédant en un point de sa surface un proton à l'hydrocarbure et en un autre

Les catalyseurs industriels

Branche de l'industrie chimique	Catalyseur	Données sommaires sur la nature des produits intermédiaires
1. Ammoniac $3H_2+N_2=2NH_3$	Fer (activé par des oxydes de potassium et d'aluminium)	La réaction procède par étapes : $N_2 \longrightarrow 2N$ (adsorption) $H_2 \longrightarrow 2H$ (adsorption) $N_{(ads)}+H_{(ads)} \longrightarrow NH_{(ads)}$ $NH_{(ads)}+H_{(ads)} \rightarrow NH_{2(ads)}$ $NH_{2(ads)}+H_{(ads)}=$ $=NH_{3(ads)} \longrightarrow NH_3$
2. Synthèse d'hydrocarbures à partir du gaz de l'eau : $CO+H_2 \rightarrow$ hydrocarbures	Cobalt activé par des oxydes de thorium, etc.	$\underset{\text{métal}}{\overset{C=O}{\parallel}} + 2H \rightarrow H-\underset{\text{métal}}{\overset{}{\underset{\parallel}{C}}}-OH$ etc. $R-CH_2-\underset{\text{métal}}{\underset{\vert}{CHOH}} \rightarrow$ $\rightarrow R-CH_2=CH_2$ $(-H_2O+2H)$
3. Acide sulfurique (anhydride sulfurique). Procédé de contact : $2SO_2+O_2=2SO_3$	Platine, composée du vanadium et $K_2S_2O_7$	Probablement formation d'oxydes à la surface du platine, qui oxydent SO_2. Les composés du vanadium forment différents produits intermédiaires
4. Acide nitrique à partir d'ammoniac : $4NH_3+5O_2=4NO+5H_2O$ $2NO+O_2=2NO_2$ $3NO_2+H_2O=2HNO_3+$ $+NO$	L'oxydation de l'ammoniac est catalysée par un alliage de platine et de rhodium	Oxydes à la surface
5. Synthèse d'alcools à partir du gaz à l'eau : $CO_2+H_2 \rightarrow$ alcools	Oxydes de zinc et de chrome	—
Oxydation de l'éthylène en aldéhyde acétique : $C_2H_4+1/2\,O_2=CH_2CHO$	Sels de palladium	Composés intermédiaires (voir texte)
6. Cracking d'hydrocarbures $C-C-C-C-C-C-$ $-C-C-C-C-C-C-$, $-C-C-C-C-$, etc.	Silicates d'aluminium, de magnésium, de zirconium, zéolithes cristallisés ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \times$ $\times 2H_2O$ par exemple)	Composés superficiels, à transfert de protons en différents points de la molécule
7. Hydratation des oléfines : $C_2H_4+H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	Acide phosphorique, acide silicotungstique sur support	Esters

point en lui enlevant un autre proton; il se produirait donc une redistribution d'hydrogène, illustrée par l'exemple suivant:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2\ \boxed{K} \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 \leftarrow H^+ - \boxed{K} & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & \longrightarrow & CH_2\ \boxed{K} \\ | & & \| \\ CH_2\ - H^+ \longrightarrow \boxed{K} & & CH \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

K. Miessérov estime, lui, que les atomes d'aluminium émergeant à la surface du catalyseur forment avec l'eau des complexes acides du type suivant:

$$\begin{array}{l} -Si-O\diagdown \\ -Si-O-AlOH^{-}:H^{+} \\ -Si-O\diagup \end{array}$$

Les ions hydrogène de ces complexes sont les agents actifs de la catalyse.

Le mécanisme du cracking catalysé fait intervenir des ions carbonium, c.-à-d. des ions dans lesquels l'atome de carbone est entouré de six électrons. Les silicates d'aluminium en tant que catalyseurs se comportent comme des acides et cèdent des protons aux atomes de carbone. Si un proton s'attache à une molécule d'oléfine, un ion carbonium apparaît grâce au transfert d'une paire d'électrons appartenant à l'atome de carbone en position β à l'atome de carbone qui fixe le proton:

$$\overset{R_1}{:\ddot{C}:}\ \overset{R_2}{:\ddot{C}:} + H^+ \longrightarrow \left[\overset{+}{H}\ \overset{R_1}{:\ddot{C}:}\ \overset{R_2}{:\ddot{C}:}\right] \longrightarrow H:\overset{R_1}{\ddot{C}}\ \underset{\text{Ion carbonium}}{\boxed{\overset{R_2}{:\ddot{C}^+}}}$$

On pourra représenter le cracking du diisobutylène par le schéma suivant (B. Dolgov):

a) $(CH_3)_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2+H^+\ldots \boxed{\text{Silicate d'aluminium}} \longrightarrow$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\oplus}{C}}-CH_3 + \overline{\boxed{\text{Silicate d'aluminium}}}$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$\underset{\text{Ion carbonium}}{(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}} \qquad CH_2=C(CH_3)_2$$

$$\text{b)}\ (CH_3)_3\overset{\oplus}{C} + (CH_3)_3C-CH_2-\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}=CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3C-CH_2-\underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{\oplus}{C}}-CH_3 + CH_2=C(CH_3)_2$$

Il se produit ensuite une nouvelle décomposition s'accompagnant de la formation d'un ion carbonium tertiaire $C^+(CH_3)_3$. Les ions carbonium tertiaires sont plus stables que les ions primaires et secondaires. Les oléfines subissent le cracking plus aisément que les paraffines parce qu'elles forment avec l'ion H^+ des ions carbonium, tandis que les paraffines catalysées par un silicate d'aluminium n'en forment pas.

Le rôle du transfert d'hydrogène dans la catalyse à l'aide de silicates d'aluminium est contreversé. La mise en œuvre de méthodes isotopiques permit de démontrer que les transferts d'hydrogène s'effectuent fort lentement (G. Pantchenko), il n'est donc pas exclu que la molécule réagissante ne fait que se fixer sur des centres positifs et négatifs et ensuite c'est au sein même de la molécule que se produit une redistribution d'atomes avec formation des produits de la réaction.

I. Kolesnikov procéda à l'étude des fonctions catalytiques de silicates d'aluminium dans lesquels l'ion aluminium se trouve entouré par un nombre variable de voisins, c.-à-d. que sa coordinence est variable (sillimanite, andalousite, cyanite, alumosilicates synthétiques); il constata que c'est la sillimanite naturelle dans laquelle l'ion aluminium a une coordinence égale à quatre, qui manifeste la plus grande activité catalytique vis-à-vis des réactions de transformation des hydrocarbures et des alcools. La similitude des propriétés de ce minerait et des alumosilicates synthétiques amena Kolesnikov à conclure que dans les silicates artificiels la coordinence de l'aluminium est également égale à quatre. On suppose que l'effet catalytique des silicates d'aluminium pourrait être attribué à la mise en œuvre dans la catalyse des orbitales $3d$ de l'aluminium

Chapitre III

ÉLÉMENTS DE PHOTOCHIMIE ET DE RADIOCHIMIE

C'est dans la première moitié du XXe siècle que la chimie commença à s'initier aux notions d'atomes artificiels, de particules élémentaires (électrons, protons, neutrons, neutrinos, mésons, etc.), de nouvelles molécules, de nouveaux états de la matière (radicaux, plasma) et enfin aux nouveaux moyens d'action sur les réactions chimiques. Parmi ces nouveaux moyens d'action on doit citer en premier lieu les radiations électromagnétique et corpusculaire. Les ondes électromagnétiques (flux de photons) émises par le Soleil provoquent à la surface de la Terre les réactions de photosynthèse, faisant intervenir la chlorophylle en tant que catalyseur. L'importance des réactions chimiques réalisées grâce à l'action des électrons, neutrons, particules α et rayons γ croît de jour en jour, à mesure que se développent les possibilités des utilisations techniques de l'énergie atomique.

Toute une série de différences marquantes distingue les effets chimiques des radiations visible ou ultraviolette transportant de modestes quanta d'énergie et des puissants rayonnements γ, des flux d'électrons rapides et d'autres particules qui transfèrent d'importantes quantités d'énergie.

La *photochimie* est le domaine de la science qui étudie les problèmes relatifs à l'action de la lumière visible et des rayons ultraviolets d'une longueur d'onde λ supérieure à 250 Å.

Ces radiations ne peuvent qu'exceptionnellement provoquer une dissociation et d'ordinaire suffisent à exciter les molécules, qui ensuite prennent part à divers réactions. Les molécules excitées se forment uniformément dans toute la masse du corps absorbant les radiations, sans que l'on observe un quelconque effet directionnel. Le rayonnement corpusculaire peut provoquer non seulement une excitation des molécules mais aussi leur dissociation. Lorsqu'un corps est traversé par un flux de particules de hautes énergies, par des particules α ou par des électrons par exemple, les produits de la réaction se forment tout le long de leurs trajectoires, la trace des particules est alors marquée par ces produits d'ionisation. L'action

exercée par les photons d'énergie modérée (processus photochimiques) peut être subdivisée en deux étapes : l'acte primaire et les réactions secondaires ou consécutives. L'acte primaire consiste essentiellement à transférer les électrons sur des niveaux d'énergies plus élevés, ce qui est une excitation des électrons. L'énergie que la molécule reçoit par absorption d'un photon peut être restituée de plusieurs façons différentes.

Le mode de restitution d'énergie le plus simple est celui où l'atome ou la molécule réémettent le quantum lumineux absorbé et reviennent ainsi à l'état premier :

$$A + h\nu = A^* \text{ (excitation)},$$
$$A^* = A + h\nu \text{ (rayonnement)}.$$

L'intervalle de temps pendant lequel la molécule se trouve à l'état excité est très court (de l'ordre de 10^{-8}-10^{-9} s et pour l'atome d'hélium jusqu'à 10^{-10} s). Un tel processus s'appelle *fluorescence*. La molécule peut se désactiver, c.-à-d. perdre son excédent d'énergie par collision avec une autre molécule :

$$A^* + A = 2A \quad \text{ou} \quad A^* + B = A + B.$$

Il est également possible que la molécule excitée A^* se transforme (sans rayonner de l'énergie) en un produit riche en énergie : $A^* = P$.

Enfin la molécule peut subir une *photolyse* donnant lieu à la formation de radicaux et à une rupture des liaisons simples :

$$AB + h\nu \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}.$$

Dans la majorité des molécules les électrons sont appariés et l'état fondamental de la molécule est un *singulet*. Lorsque la molécule s'excite, l'électron excité passe sur une autre orbitale, mais son spin reste antiparallèle à celui de son partenaire ; on dit que dans ce cas la molécule est passée à un état excité singulet (fig. 61).

Dans les molécules plus compliquées on observe une interaction de spin avec le moment cinétique orbital ; la loi de la conservation du spin se trouve alors en défaut et on peut voir apparaître un état à spins parallèles. Un tel état est appelé *état de triplet*. Il se caractérise par une longue durée de vie et peut être décelé par l'apparition de propriétés paramagnétiques.

L'énergie d'un état de triplet est inférieure à celle d'un état de singulet. Disposant d'électrons célibataires et d'une grande durée de vie, l'état de triplet manifeste une grande réaction chimique. Une molécule en état de triplet présente des propriétés d'un biradical et possède une grande affinité réactionnelle (A. Térénine). L'état de triplet peut subir une nouvelle excitation et donner lieu à une

transition à un autre état de triplet. Nombre de réactions photochimiques de la chimie organique sont dues à des biradicaux *).

La loi fondamentale de la photochimie est la *loi de l'équivalence photochimique* d'Einstein, selon laquelle l'absorption d'un quantum lumineux provoque l'activation d'une seule molécule.

$6{,}02 \cdot 10^{23}$ quanta (une « mole » de quanta) constituent ce que l'on appelle un *einstein*. Une énergie égale à 1 einstein vaut donc $6{,}02 \cdot 10^{23}\, h\nu$; en remplaçant la fréquence ν par $\frac{c}{\lambda}$, où λ est la

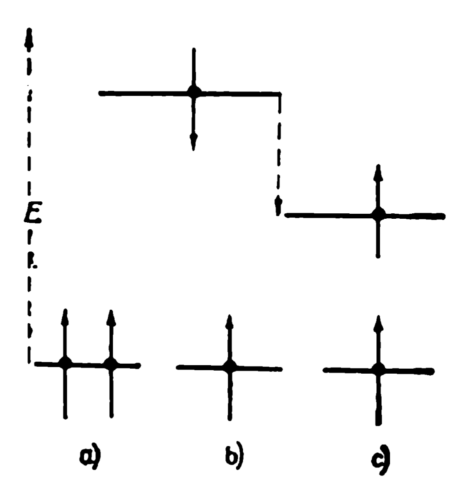


Fig. 61. Transitions électroniques entre niveaux énergétiques intramoléculaires

L'état triplet (*a*) ne peut se former directement à partir de l'état singulet fondamental. L'électron doit être excité, et à partir de l'état singulet excité (*b*) peut se produire une transition vers un état triplet excité de grande durée de vie (10^{-5}-10^{-1} s). Le passage de l'état excité à l'état triplet fondamental s'accompagne d'une émission de radiation (phosphorescence)

longueur d'onde et c la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s), nous obtenons: $h\nu = 1{,}983 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\lambda}$ erg; la longueur d'onde est exprimée en angströms. Il vient alors qu'un einstein vaut $6{,}02 \cdot 10^{23} \times \times 1{,}983 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{\lambda} = 1{,}19 \cdot 10^{16} \cdot \frac{1}{\lambda}$ erg. Par exemple, à une lumière d'une longueur d'onde de 3 000 Å correspond $3{,}96 \cdot 10^{12}$ erg $= 3{,}96 \cdot 10^{9}$ J $= 94{,}8$ kcal.

Les réactions secondaires, c.-à-d. les réactions qui suivent l'acte primaire, font souvent intervenir un très grand nombre de molécules. Il en est toujours ainsi lorsque l'absorption d'un quantum d'énergie déclenche une réaction en chaîne (entre l'hydrogène et le chlore par exemple); chaque quantum d'énergie absorbé provoque alors la transformation d'un grand nombre de molécules. Mais d'un autre côté, il peut se produire que dans un processus photochimique les molécules se désactivent avant que la transformation

*) D'une façon générale, les biradicaux ne se trouvent pas nécessairement dans un état de triplet. On connaît des biradicaux en état de singulet dans lesquels les électrons portant des spins antiparallèles se trouvent à grande distance l'un de l'autre.

chimique n'ait eu le temps de se réaliser, par exemple du fait de la réaction inverse ou par collision de ces molécules avec d'autres. Dans ce cas chaque quantum d'énergie absorbé ne pourra donner lieu à la mise en réaction que d'une très petite quantité de molécules. On caractérise l'efficacité d'une réaction photochimique par la relation:

$$\gamma = \frac{\text{Nombre de molécules décomposées}}{\text{Nombre de quanta absorbés}}.$$

Ce rapport est appelé *rendement quantique*, il peut varier dans de très larges limites (de quelques dix-millioniėmes à des centaines de milliers). Le rendement quantique de la réaction en chaîne du chlore avec l'hydrogène atteint 10^5, ce qui signifie que l'absorption d'un quantum lumineux provoque l'apparition de cent mille molécules HCl, tandis que le rendement quantique de la décoloration par la lumière du bleu de méthylène en dépasse qu'à peine 10^{-4}.

Dans les réactions secondaires ce sont les ions et les radicaux formés au cours de l'acte primaire qui sont les participants les plus actifs. Le nombre de réactions photochimiques connues est fort important et nous n'en citerons que les plus caractéristiques.

Lorsqu'un gaz ou une vapeur monoatomique absorbe une radiation lumineuse, les atomes gagnent de l'énergie et la reémettent sous forme de fluorescence. Une partie de cette énergie peut cependant être utilisée aux fins d'une réaction chimique au cours des collisions des atomes excités avec des molécules. La vapeur de mercure absorbe les rayons d'une longueur d'onde de 2 537 Å. Une « mole » d'atomes de mercure excités renferme un excédent d'énergie égal à 112,6 kcal. Cette accumulation d'énergie peut être utilisée pour initier des réactions qui consomment par mole une quantité d'énergie plus faible.

Ainsi, la vapeur de mercure excitée par une radiation de longueur d'onde indiquée ci-dessus est capable de provoquer la dissociation de molécules d'hydrogène en atomes, puisque cette dissociation n'exige qu'une énergie de 103 kcal/mole.

La vapeur de mercure portée à une température de l'ordre de 200 °C, par interaction avec des molécules de propane, facilite la perte par celles-ci des atomes d'hydrogène et à la formation de radicaux correspondants:

$$Hg + h\nu = Hg^*$$
$$Hg^* + C_3H_8 = Hg + C_3H_7 + H$$

Ce phénomène s'appelle *sensibilisation*; la vapeur de mercure rend l'hydrogène ou les hydrocarbures sensibles à l'action de la lumière.

Sous l'action de la lumière certaines molécules diatomiques se dissocient en atomes. L'éventualité d'une réaction en chaîne dépend de ses facteurs énergétiques. Ainsi, les molécules de chlore dans le mélange chlore + hydrogène se dissocient en atomes sous l'action de la lumière, ce qui donne lieu au déroulement d'une

réaction en chaîne, dont il a été question ci-dessus; cependant, la photolyse de l'iodure d'hydrogène par absorption d'une lumière de longueur d'onde égale ou inférieure à 2 500 Å évolue tout autrement :

$$h\nu + HI = H + I$$
$$H + HI = H_2 + I$$
$$2I = I_2$$

il n'y a pas de réaction en chaîne, car la réaction fournissant les atomes d'hydrogène ($I + HI = I_2 + H$) est endothermique et se déroule lentement.

Souvent la lumière provoque des réactions en chaîne de dissociation de molécules complexes en molécules plus simples; par exemple, la photolyse de l'aldéhyde acétique procède selon le schéma suivant :

$$CH_3CHO + h\nu \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}HO \text{ (radical)}$$
$$CHO \rightarrow \dot{H} + CO$$
$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3 + CO$$
$$\dot{H} + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$$
$$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

La lumière peut provoquer dans les molécules complexes des processus conduisant à une restructuration de toute la molécule; dans ces cas l'énergie absorbée au cours de l'acte primaire se répartit entre les diverses liaisons d'une molécule polyatomique et il est alors pratiquement impossible de prédire le sens d'évolution des réactions consécutives.

Sous l'influence d'une irradiation lumineuse l'acide fumarique se transforme en acide maléique et *vice versa*, de sorte que dans un mélange de ces corps il s'établit un équilibre :

$$\begin{matrix} COOH-CH \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad CH-COOH \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} HC-COOH \\ \| \\ HC-COOH \end{matrix}$$

On observe un comportement analogue dans les polyènes, le thioindigo, la carotène, etc. Parfois la lumière conduit à une photodimérisation, par exemple :

$$\underset{\text{Trifluornitrosométhane}}{2CF_3NO} \xrightarrow{\text{Lumière}} (CF_3)_2N-O-NO$$

Cette réaction se propage en chaîne grâce à la formation de radicaux selon le schéma :

$$CF_3NO \xrightarrow{\text{Lumière}} CF_3 + NO$$
$$\dot{C}F_3 + CF_3-NO \longrightarrow (CF_3)_2N-\dot{O}$$
$$(CF_3)_2N-\dot{O} + NO \longrightarrow (CF_3)_2N-O-NO$$
$$(CF_3)_2N-\dot{O} + CF_3-NO \longrightarrow (CF_3)_2N-O-NO + CF_3$$

On connaît également des réactions telles que

$$2RH \xrightarrow{\text{Lumière}} R-R+2H$$

qui sont des déshydrodimérisations. C'est le cas notamment de la réaction :

$$2ArRCH \xrightarrow{O_2,\ \text{lumière}} Ar=\overset{R}{\overset{|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{C}}=Ar_2+H_2O$$

où Ar désigne un aryle.

La lumière, agissant sur des molécules ou un ensemble de molécules aptes à subir des réactions d'oxydo-réduction, est un facteur favorisant les transferts d'électrons. Les halogénures d'argent, le bromure d'argent notamment, se décomposent sous l'action de la lumière de telle façon qu'un électron de l'anion (halogène) est gagné par l'ion argent qui s'en trouve réduit à l'état d'atome.

Le processus photographique est basé sur le fait que lors d'un bref éclairement, il se forme au sein de l'émulsion de minuscules centres de cristallisation d'argent métallique; lors d'un développement de la pellicule exposée, c'est autour de ces centres que se développe le processus de réduction. Dans les cristaux de bromure d'argent, les électrons arrachés à des ions brome par la lumière sont transférés dans la bande de conduction et sont piégés par les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. C'est vers ces pièges que diffusent les ions argent qui en captent les électrons et se transforment en atomes. Il se forme alors une image latente. Si nous éclairons un bromure exposé par un infrarouge, l'image latente s'en trouvera effacée, car l'énergie des radiations infrarouges ne suffit qu'à détacher un électron des atomes d'argent; les électrons sont de nouveau rejetés dans la bande de conduction et là ils sont captés par les atomes de brome; la faible énergie des quanta infrarouges ne peut suffire à enlever un électron appartenant à l'ion brome.

En présence d'un colorant (éosine par exemple) on observe un effet de sensibilisation; la molécule de colorant (A), absorbant un quantum lumineux, s'excite et, réagissant alors avec un ion d'argent, le transforme en atome:

$$A+h\nu \longrightarrow A^*$$

$$A^*+Ag^+ \longrightarrow \dot{A}^+ + Ag$$

le colorant passe à l'état d'un radical ionique et se décompose ultérieurement.

La photooxydation des hydrocarbures par l'oxygène conduit à la formation de composés peroxydés et hydroperoxydés; la photo-

oxydation s'effectue fort aisément avec les hydrocarbures cycliques; la diméthylcyclohexène fournit, par exemple, des hydrocarbures:

$$\text{(cyclohexène 1,2-diméthyl, 3-HOO, 3-H)} \quad \text{etc.}$$

Il est intéressant de noter que sous l'influence de la lumière certains corps comprenant des liaisons doubles conjuguées (telle la chlorophylle) sont capables de transmettre l'oxygène aux corps à oxyder. Le phénomène est à la base des théories chimiques de la photosensibilisation. Schönberg estime que sous l'action de la lumière les liaisons conjuguées se transforment en biradicaux tels que

$$>C=C-C=C< \xrightarrow{\text{Lumière}} >\dot{C}-C=C-\dot{C}<$$

ces radicaux fixent ensuite l'oxygène et se transforment en radicaux complexes:

$$>C(-O-\dot{O})-C=C(-)-\dot{C}<$$

C'est ce dernier radical qui oxyde la molécule oxydable qui capte les atomes d'oxygène. Le rôle de transmetteur d'oxygène peut être assumé même par certains hydrocarbures; par exemple, le rubrène fixe l'oxygène au cours d'une photooxydation en donnant un photooxyde qui se décompose par chauffage avec libération de l'oxygène fixé.

Les radiations lumineuses facilitent toute une série d'autres réactions telles que fixation de l'eau, des alcools et de l'ammoniac sur des liaisons doubles, fixation des quinones, etc. Il est probable que dans toutes réactions les radicaux qui se forment sous l'action de la lumière jouent un rôle de premier plan:

$$\begin{matrix} >C=O \\ | \\ >C=O \end{matrix} \xrightarrow{\text{Lumière}} \begin{matrix} >C-O^{\bullet} \\ \| \\ >C-O^{\bullet} \end{matrix}$$

D'une grande importance pratique est l'*halogénation photochimique* qui est utilisée pour la production d'un grand nombre de dérivés halogénés, notamment de l'insecticide bien connu — l'hexachlorane (hexachlorocyclohexane). D'après Schönberg, le schéma général de la photochloration comporte les réactions suivantes:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{Lumière}} 2\dot{C}l, \quad \dot{C}l + R_3CH = R_3\dot{C} + HCl$$

$$R_3\dot{C} + Cl_2 = R_3CCl + HCl$$

où R est un radical d'hydrocarbure.

On utilise également des réactions de sulfochloration en faisant passer un mélange chlore + anhydride sulfureux à travers une solution d'hydrocarbure dans du tétrachlorométhane; on obtient des sulfochlorures alcoylés présentant une importance industrielle:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{Lumière}} RSO_2Cl + HCl$$

La formation de radicaux sous l'action de la lumière permet de réaliser la *photopolymérisation*. Par photopolymérisation l'acétate de vinyle se transforme en polyacétate de vinyle (la longueur d'onde se trouve dans le domaine du visible compris entre 3000 et 6000 Å).

Certaines réactions hydrolytiques peuvent également être initiées par la lumière. Les acides aminés sont hydrolysés en solution sous l'action de la lumière en dégageant de l'ammoniac et en formant des oxyacides; parfois, en plus d'oxyacides, on obtient des acides cétoniques. Dans une solution 0,1 N de HCl par exemple, l'alanine réagit selon le schéma:

$$2CH_3CH(NH_2)COOH \xrightarrow{\text{Lumière, } H_2O} \underset{\text{Acide lactique}}{CH_3CH(OH)COOH} + \underset{\text{Acide pyruvique}}{CH_3COCOOH}$$

La radiochimie fait intervenir des rayonnements ionisants tels que les flux d'électrons, de particules α, de neutrons, de rayons γ, etc. Lorsqu'un rayonnement ionisant est absorbé par la substance, il lui cède son énergie.

La dose unitaire d'énergie absorbée est le rad. Un rad vaut 100 erg/g, ce qui correspond à une absorption de 100 erg d'énergie par un gramme de substance. Dans le cas des rayons X ou γ, leur capacité ionisante est évaluée en rœntgens. Un rœntgen correspond à une intensité de rayonnement telle que dans un cm^3 d'air sec à 0 °C et sous 760 mm de Hg (ce qui correspond à une masse de 0,001293 g d'air), il se forme $2{,}08 \cdot 10^9$ paires d'ions.

Un rœntgen équivaut à 87,7 ergs d'énergie absorbée par un gramme d'air. Les sources de radiations utilisées sont constituées par des isotopes radioactifs: radium naturel, polonium naturel, radon, qui donnent des rayons α et γ, ainsi que des isotopes artificiels tels que le césium 137 (rayons β), le cobalt 60 (rayons β et γ), le tritium (rayons β), le phosphore 32 (rayons β), le strontium 90 (rayons β), le soufre 35 (rayons β), etc.

Les installations spéciales (accélérateurs de particules tels que les bêtatrons, les cyclotrons, etc.) permettent de produire de puissants flux d'électrons ou de cations. Pour produire des flux de neutrons, on peut utiliser des réactions nucléaires, par exemple:

$$^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He \longrightarrow n + ^{10}_{5}B$$
$$^{1}_{1}H + ^{9}_{4}Be \longrightarrow n + ^{9}_{5}B$$
$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \longrightarrow ^{4}_{2}He + n$$

Passons maintenant en revue quelques types de transformations radiochimiques parmi les plus intéressantes.

1. *Capture d'un électron.* Un électron de faible énergie (9-12 eV) peut être capté par des molécules d'iode, d'eau ou d'oxygène:

$$I_2+\bar{e} \longrightarrow I^-+I$$

$$H_2O_{liq}+\bar{e} \longrightarrow OH^-+H$$

$$O_2+\bar{e} \longrightarrow O_2^-$$

La formation de l'ozone dans les couches supérieures de l'atmosphère est due à l'action de quanta de haute énergie:

$$O_2+h\nu \longrightarrow 2O$$

$$O_3+h\nu \longrightarrow O+O_2$$

$$2O+M \rightleftarrows O_2+M$$

où M est une particule qui absorbe l'excédent d'énergie.

La *radiolyse* d'un mélange azote + oxygène (une flèche ondulée représente un rayonnement ionisant):

$$N_2 \rightsquigarrow\ \longrightarrow 2N$$

$$O_2 \rightsquigarrow\ \longrightarrow 2O$$

$$O_2+N \longrightarrow O+NO$$

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$N+NO_2 \longrightarrow 2NO$$

On peut avoir également

$$N_2^++O_2 \longrightarrow NO^++NO$$

$$(N_2^+)^*+O_2 \longrightarrow NO_2^++N$$

$$N+O_2+M \longrightarrow NO_2+M$$

Les électrons induisent dans de la vapeur d'eau un grand nombre de réactions produisant des radicaux et des radicaux ioniques. Les études au spectrographe de masse ont permis de déceler des particules dont l'existence témoigne d'une série de réactions entre l'électron et la molécule d'eau:

$$\bar{e}+H_2O \longrightarrow \left| \begin{array}{l} H^-+OH \\ O^-+2H \\ H_2O+2\bar{e} \text{ et ensuite } H_2O^++H_2O=H_3O^++OH \\ OH^++H+2\bar{e} \\ O^++2H+2\bar{e} \\ H^++OH+2\bar{e} \\ H^++OH+2\bar{e} \end{array} \right.$$

En outre il se forme de l'eau oxygénée:

$$2OH=H_2O_2$$

D'autres réactions encore peuvent se produire.

Par irradiation de l'eau liquide, les molécules d'eau se dissocient en radicaux $\dot{O}H$ et $\dot{H}$; mais comme en phase liquide les radicaux formés se trouvent dans un entourage dense de molécules d'eau (effet de la « cage »), ils ne peuvent s'éloigner les uns des autres à une vitesse suffisante pour empêcher leurs recombinaisons; les radicaux formés se recombinent donc en restituant des molécules d'eau. Selon Platzmann, l'électron doit parcourir dans l'eau une distance de 50 Å pour que son énergie devienne égale à celle de l'agitation thermique des molécules; selon cet auteur, l'électron s'associe à une molécule d'eau (électron solvaté) et réagit avec H_2O pour donner $\dot{H}$ et OH^-. Les hydroxyles se forment à proximité de la trajectoire parcourue par l'électron, tandis que les atomes d'hydrogène se dispersent plus ou moins complètement. Ce sdeux espèces de particules peuvent initier par la suite différentes réactions en chaîne.

L'électron ne peut entrer en interaction avec une molécule d'eau que si celle-ci est en phase liquide; lorsque l'électron agit sur de la vapeur d'eau, il ne se forme pas de particules H_2O^- (selon les résultats d'étude au spectrographe de masse).

2. *Radiolyse du méthane.* Le méthane irradié par des rayons γ ou par un flux d'électrons peut fournir différents produits:

$$CH_4 \rightsquigarrow \; \rightarrow CH_4^+ + \bar{e}$$

$$CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + \dot{H} + \bar{e}$$

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + \dot{C}H_3$$

$$CH_5^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

$$C_2H_5^+ + \bar{e} \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_2$$

$$C_2H_5^+ + \bar{e} \begin{cases} \nearrow \dot{C}_2H_5 \\ \searrow C_2H_4 + H \end{cases}$$

$$2\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$$

$$2\dot{C}H_5 \rightarrow C_4H_{10} \text{ etc.}$$

Les transformations radiochimiques sont des réactions en chaîne faisant intervenir des radicaux.

La radiolyse de l'éthane fournit un mélange de produits de sa transformation parmi lesquels figurent l'acéthylène et le méthane. Cela indique que la radiolyse provoque une rupture des liaisons carbone — carbone. Par radiolyse de l'acétylène on obtient du benzène et un polymère, le cuprène ($C_{40}H_{40}$):

$$C_2H_2 \rightsquigarrow \; \rightarrow C_2H_2^*$$

$$2C_2H_2^* + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

$$C_2H_2 \rightsquigarrow \; \rightarrow C_2H_2^+ + \bar{e}$$

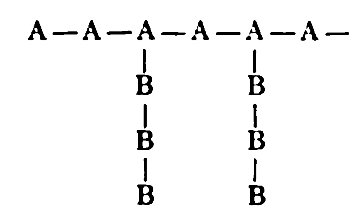
$$C_2H_2^+ + 19C_2H_2 + \bar{e} \rightarrow C_{40}H_{40}$$

La polymérisation et autres processus donnant naissance à des composés macromoléculaires sont toujours déterminés par les fonctions assumées par les radicaux; l'irradiation est un puissant moyen de production de radicaux, aussi dans la synthèse des polymères la mise en œuvre des radiations s'impose-t-elle de plus en plus.

Les polymérisations faisant appel aux irradiations s'effectuent généralement en milieux gazeux ou liquide. En qualité de solvant on utilise principalement l'eau, car les radicaux organiques, étant faiblement actifs, ne peuvent décomposer les molécules d'eau. C'est par ce procédé que l'on obtient le polyamide acrylique à partir de l'amide acrylique $CH_2{=}CH{-}CONH_2$. La polymérisation par radiations est également utilisée pour la production du polyéthylène, du chlorure de polyvinyle, du polystyrène, etc.

Si un polymère déjà formé est soumis à l'irradiation, il subit une réticulation, c.-à-d. la formation de liaisons additionnelles entre chaînes de molécules réalisant des « jonctions » transversales d'une chaîne à l'autre; ceci fait augmenter la température de fusion et la viscosité du polymère. La solubilité du polymère dans les solvants baisse. Si, d'autre part, le polymère est constitué de telle sorte que les groupes CH_2 alternent avec les groupes substitués $R_2{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}R_1$, l'irradiation provoque sa désagrégation. C'est ainsi que le polyméthacrylate de méthyle, le téflon et autres produits se désagrègent par radiations.

Si l'on associe un polymère au monomère correspondant et si on soumet le mélange obtenu à une radiation gamma, on arrive à produire des polymères greffés dans lesquels les chaînes latérales se greffent sur la chaîne principale:



Les chaînes latérales sont constituées de molécules de monomère.

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE MINÉRALE

Chapitre premier

LA LOI DE LA PÉRIODICITÉ

1. La variation périodique des propriétés

Dmitri Mendéléev en créant le système périodique des éléments devança le développement de la science d'un demi-siècle au moins, et dans les décennies qui suivirent sa découverte, la science gravissait les échelons menant vers le sommet d'où la loi de la périodicité devait trouver sa pleine justification. Le modèle planétaire de l'atome, constitué par un noyau et des électrons, tout en marquant la nécessité de l'unicité du schéma structural des atomes, ne pouvait préciser les raisons pour lesquelles le nombre d'électrons d'une couche électronique donnée devait être strictement limité. Il fallut attendre près de 50 ans pour que cette énigme se trouva résolue par l'application du principe d'exclusion découvert par Pauli; c'est depuis ce temps que la loi de Mendéléev se trouva être en harmonie avec les conceptions de la mécanique quantique de l'atome.

Les éléments disposés dans l'ordre de la croissance de la charge des noyaux faisaient preuve d'une périodicité des variations des propriétés caractéristiques et l'étude de ces propriétés ouvrait la voie à la solution de nombreux problèmes théoriques. Il en fut ainsi dans le cas de l'établissement de la règle de Hund, de la formation du concept d'hybridation des orbitales, etc. De nos jours, la loi périodique fait partie des fondements qu'utilisent constamment les physiciens et les chimistes et les résultats de toutes les recherches concernant l'atome doivent être conformes au système périodique. Les nouvelles caractéristiques des atomes, inconnues du temps de Mendéléev, présentent des variations régulières, cadrant avec le système périodique.

Notre exposé est structuré selon la variante du tableau périodique qui fut proposée par B. Nekrassov (fig. 62); le grand avantage de cette variante est qu'elle laisse entrevoir les analogies existant entre les composés d'éléments possédant des états de valence semblables. Doivent être considérés comme analogues les éléments ayant des enveloppes électroniques du même type, quelle que soit leur valence; sur la figure 62 les symboles de ces éléments sont réunis par des traits pleins. Une analogie partielle s'observe entre

les éléments dont les structures électroniques ne deviennent semblables que dans certains états de valence. Ainsi, l'arsenic et le phosphore ne sont de structure analogue que pour une valence égale à trois. Dans la figure 62 on a réuni par un pointillé gras les symboles d'éléments qui sont semblables pour toutes les valences, à l'exclusion de la valence supérieure. Enfin, on trouve la similitude de la structure électronique des éléments dont l'état de valence correspond au numéro du groupe auquel il appartient; Nekrassov appelle cet

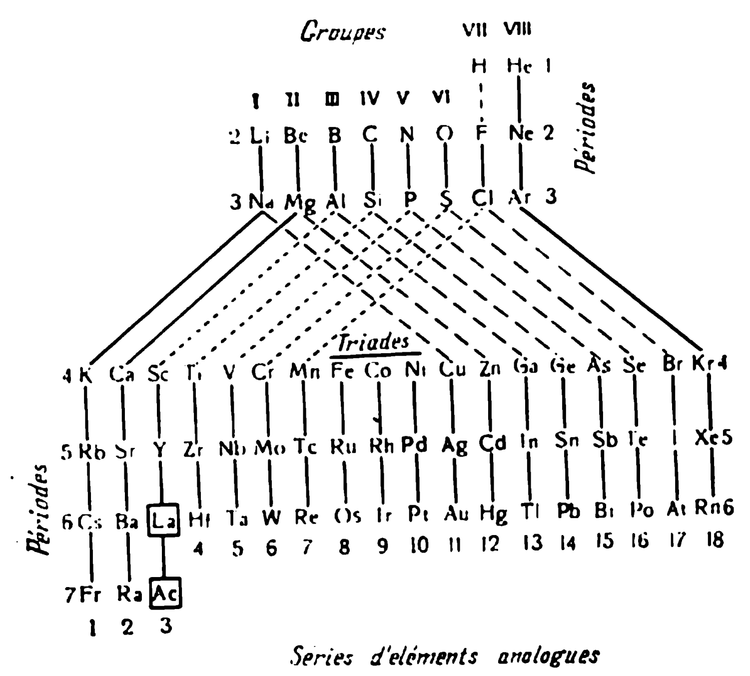


Fig. 62. Tableau périodique de D. Mendéléev selon B. Nekrassov

état la *valence caractéristique*. En qualité d'exemple on pourrait citer le vanadium et le phosphore, pour lesquels les structures électroniques ne deviennent semblables que lorsqu'ils sont dans l'état correspondant à leur valence caractéristique; les éléments de ce type sont indiqués par un pointillé fin.

2. Les rayons ioniques et atomiques

Dans la théorie de la structure des molécules, ainsi qu'en cristallochimie, il est bien souvent commode de se représenter, en une première et grossière approximation, les atomes et les ions comme des sphères rigides possédant des rayons déterminés (parfois on se voit obligé de déformer un peu ces sphères). Dans cette approximation on définit le rayon d'un atome ou d'un ion par la moitié de la plus petite distance d'approche de deux particules identiques. Les études aux rayons X permirent de déterminer que dans un cristal de diamant, par exemple, les atomes de carbone sont équidistants de 1,54 Å. La moitié de cette distance, soit 0,77 Å, est prise pour rayon de

l'atome de carbone. Il découle de cette convention que le rayon atomique ainsi défini ne peut être une grandeur strictement constante, et que sa valeur devrait varier en fonction de la nature de l'atome ou de l'ion voisin, ne serait-ce que parce que les systèmes électroniques des atomes ne peuvent se comporter de la même façon dans des situations différentes. Cependant, pour un type de liaison donné les variations des valeurs du rayon atomique sont faibles. Ainsi, le rayon de l'atome de carbone déterminé par étude de composés organiques est égal à celui trouvé dans le diamant (0,77 Å). Connaissant le rayon de l'atome de carbone, on peut déterminer le rayon d'un atome différent, capable de former une liaison simple avec l'atome de carbone; après détermination de la distance interatomique correspondante, on soustrait la valeur 0,77 et on obtient le rayon cherché. Dans la méthylamine par exemple, la distance entre N et C est égale à 1,47 Å. Il en résulte que le rayon de l'atome d'azote vaut 0,70 Å.

Dans les corps composés comportant des liaisons multiples, les rayons atomiques (covalents) sont plus petits; cela signifie que la distance entre deux atomes réunis par une liaison multiple est plus petite que dans le cas d'une liaison simple; pour les atomes de carbone on a déterminé les longueurs de liaisons suivantes:

C—C	1,54
C=C	1,33
C≡C	1,21

On voit donc que les calculs des rayons atomiques se ramènent en fait à une détermination des longueurs de liaisons, ce qui fournit des indications précieuses sur la nature des interactions intramoléculaires. Dans la molécule d'hydrazine NH_2—NH_2 par exemple, la distance entre atomes d'azote est plus grande que la somme des rayons de deux atomes d'azote (1,46 au lieu de 1,40); on suppose que cela pourrait être dû à la répulsion mutuelle des paires d'électrons libres des atomes d'azote (F. Cotton, D. Wilkinson).

Les rayons atomiques varient périodiquement à mesure de la croissance du numéro atomique; dans chaque période les rayons atomiques diminuent progressivement depuis le début de la période jusqu'à sa fin. Du carbone au fluor, par exemple, les valeurs des rayons atomiques diminuent de plus de 10 % :

C 0,77 ; N 0,70 ; O 0,66 ; F 0,64 (en angstrœms)

L'apparition d'une nouvelle couche électronique, correspondant à une augmentation du nombre quantique principal d'une unité, provoque un brusque accroissement du rayon atomique; c'est ainsi que le rayon de l'atome de sodium (1,52) est deux fois supérieur à celui de l'atome de fluor.

L'apparition d'électrons sur les couches électroniques internes vacantes des atomes des métaux de transition renforce le blindage

du noyau. Les électrons périphériques des éléments de transition réagissent moins fort à l'accroissement de la charge nucléaire que ne le font les électrons des éléments ordinaires. Ces rayons atomiques des éléments de transition de longues périodes diminuent très peu lorsque la charge nucléaire augmente. Il en résulte que les variations des rayons atomiques des éléments appartenant à un sous-groupe principal seront plus marquées que pour les éléments d'un sous-groupe latéral. La conséquence « chimique » en est que les éléments des sous-groupes latéraux ont plus de similitude entre eux que les éléments faisant partie des groupes principaux.

De même qu'en approximation grossière on assimile les atomes à de petites sphères rigides, on peut procéder de la sorte avec les ions. On pourra alors bâtir un modèle d'une molécule ou d'un ion complexe, arranger ces petites « sphères » de manière qu'elles se trouvent en contact les unes aves les autres. S'il s'agit, par exemple, de représenter la structure des anions oxacide, on disposera les ions oxygène tout autour de l'ion central du métalloïde formant l'acide correspondant.

Le nombre d'ions oxygène déterminera ce que l'on appelle le *nombre de coordination* ou *coordinence* de la structure. Les éléments de la première période forment des ions de faibles rayons ioniques, de sorte que dans les anions acide on ne pourra disposer tout autour de ces ions que trois atomes d'oxygène ; l'acide borique forme l'anion BO_3^{3-}. Mais le phosphore, lui, exige déjà une coordinence égale à quatre, ce qui conduit à un anion en forme de tétraèdre caractéristique de l'anion PO_4^{3-}. L'ion iode, qui est de grande dimension, peut grouper autour de lui six ions oxygène, de sorte que l'anion acide heptaiodique IO_6^{6-} aura la forme d'un octaèdre. Le rapport des rayons des ions qui se combinent déterminera donc dans une large mesure la configuration de la particule résultante.

Les dimensions des ions dépendent de leur charge, de telle sorte que la perte d'un électron diminue le rayon de l'ion et le gain d'un électron l'augmente. Aussi dans la séquence fluor-néon-sodium, le rayon de l'ion fluor est plus grand et celui de l'ion sodium est plus petit que le rayon de l'atome de néon. Pour un nombre donné de couches électroniques, le rayon de l'ion décroît à mesure qu'augmente la charge nucléaire, ce qui est le cas également des rayons atomiques.

L'analyse aux rayons X permet de fixer les distances entre particules dans les cristaux ioniques. Actuellement, on connaît les distances interioniques dans un grand nombre de cristaux ioniques.

Les ions différents possèdent des rayons ioniques différents, et on ne peut donc déterminer les rayons ioniques en divisant par deux la distance interionique. Pour calculer les rayons du cation et de l'anion, on devra donc résoudre deux équations à deux inconnues. La première équation représente la somme des rayons du cation r_c et de l'anion r_a, qui est égale à la distance interionique R:

$$r_c + r_a = R$$

La deuxième équation renferme le rapport des rayons. A première vue, on pourrait supposer que les rayons sont chacun inversement proportionnels à la charge nucléaire, mais les électrons intérieurs blindent le noyau, de sorte que l'électron périphérique se trouve soumis à l'action d'une charge amoindrie (charge dite effective). La constante de blindage peut être évaluée. Pour une carapace électronique du type néon, elle est égale à 4,5; les électrons périphériques de l'ion sodium se trouvent donc soumis à l'action d'une charge égale à 11 — 4,5 = 6,5, la charge réelle du noyau du sodium étant égale à 11.

L'ion fluor électronégatif possède le même nombre d'électrons (10 électrons) que l'ion sodium électropositif, de sorte que ce sont des ions isoélectroniques et on peut donc admettre que leurs rayons ioniques doivent être inversement proportionnels aux charges effectives de leurs noyaux respectifs. Pour l'ion fluor la charge effective est de 9 — 4,15 = 4,85 et le rapport des rayons ioniques des deux ions est égal à $\frac{r_c}{r_a} = 0,71$. Nous disposons donc de deux équations:

$$r_c = 0,71 r_a,$$

$$0,71 r_a + r_a = R,$$

d'où on tire:

$$1,71 r_a = R,$$

$$r_a = \frac{R}{1,71}.$$

Des études aux rayons X nous connaissons R, qui pour NaF vaut R = 2,31 Å ; il vient alors:

$$r_a = \frac{2,31}{1,71} = 1,35,$$

$$r_a = 2,31 - 1,35 = 0,96.$$

Ayant calculé les valeurs des rayons d'un certain nombre d'ions, on pourra, connaissant les distances interioniques de divers corps composés, déduire les valeurs des rayons ioniques d'autres ions. Les corrections apportées par différents chercheurs aux valeurs des rayons ainsi trouvées ne laissent apparaître que des différences minimes par rapport aux valeurs tabulées.

3. Le potentiel d'ionisation

On appelle *potentiel d'ionisation I* la valeur minimale d'énergie qu'il faut dépenser pour arracher un électron à un atome et le transférer à une distance infiniment grande *). On exprime ce travail en électron-volts ou en kcal/mole, ou encore en joule/mole (1 eV = = 3 801 $\cdot 10^{-17}$ kcal).

*) Ce faisant, ni l'ion, ni l'électron ne doivent acquérir la moindre énergie cinétique.

Pour gagner le premier électron, on dépense moins d'énergie qu'il n'en faut pour en arracher le deuxième, car ce deuxième électron doit être enlevé non plus d'une particule électriquement neutre, mais bien d'un ion positif. Il faut dépenser un travail plus grand encore pour gagner le troisième, puis le quatrième électron. On doit donc distinguer le premier, deuxième, troisième, etc., potentiel d'ionisation. La valeur du potentiel d'ionisation croît rapidement à mesure qu'augmente son ordre. En pratique, on a à faire surtout au premier et au deuxième potentiel d'ionisation et plus rarement au troisième.

La valeur du potentiel d'ionisation I permet de se faire une idée de l'aptitude d'un atome à se transformer en ion. Les atomes ayant de faibles potentiels d'ionisation sont doués de propriétés réductrices. Au contraire, une valeur élevée du potentiel d'ionisation indique que l'atome tend à rester à l'état neutre.

Un atome caractérisé par des valeurs élevées du deuxième et du troisième potentiel d'ionisation pourra bien faire partie d'un corps composé à l'état d'un ion monovalent, mais il est peu probable qu'il puisse s'y manifester à l'état d'ion bi ou trivalent. Si d'un point de vue purement formel il semble qu'un tel atome se présente dans un corps composé à l'état d'ion trivalent, on sera en droit de présumer que dans ce corps prévalent des forces de liaison covalentes et non pas ioniques. Les potentiels d'ionisation de l'aluminium ont les valeurs suivantes (en électron-volts): 5,98; 18,82; 28,44; les valeurs élevées du deuxième et du troisième potentiel d'ionisation permettent de préjuger que l'aluminium devrait avoir tendance à former des composés covalents; en effet, dans le chlorure d'aluminium dont les molécules sont dimères (Al_2Cl_6), l'aluminium forme avec le chlore des liaisons covalentes.

La variation du potentiel d'ionisation lorsqu'on progresse à travers les périodes fournit une image suggestive de l'accroissement et de la diminution de la force de liaison de l'électron avec les atomes (fig. 63). Le plus faiblement sont liés les électrons des atomes de métaux alcalins, la force de liaison décroissant à mesure que croît le rayon atomique; en effet, le potentiel d'ionisation du rubidium et du césium est notablement plus faible que celui du sodium ou du lithium. Cet effet peut être attribué à ce que dans les atomes de métaux alcalins lourds le nombre plus grand des électrons intérieurs joue le rôle d'un écran. On peut donc présager que dans les réactions chimiques le potassium, le rubidium et le césium manifesteront une activité réductrice plus marquée que le lithium ou le sodium. On peut prévoir en outre que dans la majorité des corps composés les métaux alcalins formeront des liaisons ioniques, puisqu'il ne faut dépenser qu'une quantité relativement faible d'énergie pour leur enlever un électron et transformer l'atome en cation. Ce sont les gaz nobles qui possèdent les plus grands potentiels d'ionisation, ceux-ci diminuant dans l'ordre hélium, néon, argon, krypton,

H 13,56																	He 24,48
Li 5,37												Be 9,30	B 8,28	C 11,24	N 14,51	O 13,57	F 17,46	Ne 21,47
Na 5,09												Mg 7,63	Al 5,94	Si 8,14	P 10,43	S 10,42	Cl 13,01	Ar 15,68
K 4,32	Ca 6,25	Sc 6,7	Ti 6,81	V 6,74	Cr 6,7	Mn 7,41	Fe 7.83	Co 7,8	Ni 7,6	Cu 7,67	Zn 9,37	Ga 5,97	Ge 8,10	As 10,05	Se 9,75	Br 11,82	Kr 13,94
Rb 4,18	Sr 5,68	Y 6,6	Zr 6,92	Nb	Mo 7,2	Tc	Ru 7,5	Rh 7.7	Pd 8,30	Ag 7,58	Cd 8,94	In 5,76	Sn 7,54	Sb 8,35	Te 8,89	I 10,43	Xe 12,08
Cs 3,86	Ba 5,21	La 5,59	Hf	Ta	W	Re 7,8	Os	Ir	Pt 8,8	Au 9,20	Hg 10,41	Tl 6,08	Pb 7,37	Bi 7,25	Po	At	Rn 10,69
Fr	Ra 5,21	Ac															

Ce 6,54	Pr 5,76	Nd 6,31	Pm	Sm 6,55	Eu 5,64	Gd 6,65	Tb 6,74	Dy 6,82	Ho	Er	Tu	Yb 7,06	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm							

Fig. 63. Variation périodique des potentiels d'ionisation

xénon et radon; cet ordre est celui de l'accroissement du rayon atomique et du nombre de couches électroniques.

Parmi les facteurs dont dépend la valeur d'un potentiel d'ionisation on trouve: la charge nucléaire, le rayon atomique, l'effet de blindage des électrons plus profonds, ainsi que la configuration générale de l'orbitale électronique qui montre dans quelle mesure l'électron périphérique pénètre dans les nuages électroniques sous-jacents.

A égalité des autres facteurs, un accroissement du rayon atomique entraîne une diminution du potentiel d'ionisation. D'après les calculs de Pauling, le rayon ionique est inversement proportionnel à la charge effective du noyau; la charge effective du noyau est sa charge diminuée du terme correctif qui tient compte d'un effet de blindage exercé par les électrons des différentes couches; le rayon ionique est donc:

$$r_{\text{ion}} = \frac{C_n}{Z - S},$$

C_n est un facteur de proportionnalité dont la valeur ne dépend que du nombre quantique principal; Z la charge nucléaire; S la constante de blindage. Pour calculer S, on admet que la constante de blindage de chacun des électrons appartenant à la sous-couche électronique qui a perdu ou gagné un électron vaut 0,35, celle des électrons de la sous-couche sous-jacente est de 0,85, celle de la sous-couche encore plus profonde est égale à 1; pour les sous-couches d et f la constante de blindage est égale à 1.

La charge nucléaire de l'atome d'azote vaut 7. Quatre électrons de cet atome ont une constante de blindage égale à 0,35 et deux électrons égale à 0,85; on trouve alors qu'un électron périphérique se trouve soumis à l'action d'une charge effective:

$$Z_{\text{eff}} = 7 - (4 \cdot 0{,}35) - (2 \cdot 0{,}85) = 3{,}90.$$

4. L'affinité électronique

Les atomes et les molécules peuvent non seulement perdre un ou plusieurs électrons, mais également en gagner. L'énergie mise en jeu lorsqu'un électron est capté par une particule initialement neutre est appelée *affinité électronique.* En général, la fixation d'un électron n'exige aucune dépense d'énergie. Cela signifierait donc que dans un atome neutre (« atome électronégatif »), capable de fixer un électron, le champ électrique du noyau ne serait pas complètement saturé et que la stabilité de l'ion négatif serait plus grande que celle de l'atome neutre. C'est ainsi que l'ion fluor est plus stable que l'atome fluor, l'anion OH^- est plus stable que le radical $\dot{O}H$, etc.

En règle générale, les anions se forment non par interaction directe d'un électron et d'un atome (ou d'une molécule), mais au

cours de différents processus tels que l'interaction d'une molécule d'hydrure avec un électron:

$$HX+\bar{e}=H+X^-$$

ou bien

$$X_2+\bar{e}=X+X^-$$

X pourrait être un halogène.

Dans le *Tableau 10* on a rassemblé les valeurs des affinités électroniques d'un certain nombre de corps. Il ressort du *Tableau 10* que ce sont les éléments légers de la première période qui ont les plus faibles affinités électroniques; on pourrait supposer que cette faible affinité électronique serait due aux petits rayons atomiques de ces éléments déterminant une forte densité de charges négatives à la périphérie de ces atomes, ce qui doit réduire la stabilité d'un ion négatif. On remarquera d'autre part que le chlore a une plus grande affinité électronique que le fluor. Dans les atomes de fluor, les électrons $2p^6$ sont répartis dans un volume plus petit et de ce fait les forces répulsives s'y manifestent plus intensément. Cependant, la dissociation d'une molécule de chlore en atomes consomme plus d'énergie que celle d'une molécule de fluor, parce que dans la molécule de chlore nous trouvons des liaisons supplémentaires assurées par les électrons *p* et *d*. C'est la raison pour laquelle le fluor se comporte comme un oxydant plus puissant que le chlore.

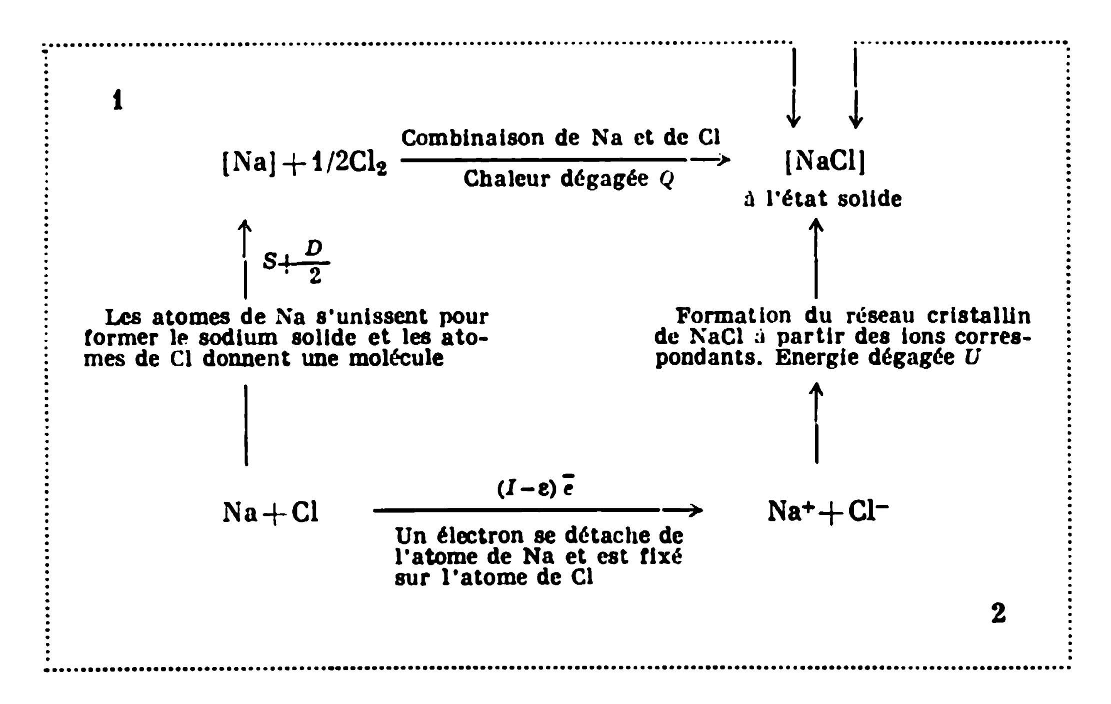
Tableau 10

Affinité électronique correspondant à la réaction $X+e=X^-$

Elément	Affinité électronique (en eV)
Fluor	3,62
Oxygène	1,48
Azote	0,2
Carbone	1,13
Bore	0,3
Lithium	0,54
Hydrogène	0,7
Chlore	3,82
Soufre	2,07
Phosphore	0,8
Silicium	1,90
Aluminium	0,4
Sodium	0,74
Brome	3,54
Iode	3,24
Béryllium	0
Magnésium	0
Gaz inertes	0

L'affinité électronique ne pouvant être déterminée directement, on est obligé de l'évaluer à l'aide d'un processus cyclique. Le processus cyclique, utilisé pour évaluer l'affinité électronique ε du chlore, est représenté sur le schéma ci-dessous; pour ce calcul on utilisera les données factuelles relatives au chlorure de sodium et à ses constituants: la chaleur de sublimation S de NaCl, la chaleur de formation Q de NaCl à partir du sodium à l'état solide et du chlore gazeux, l'énergie du réseau cristallin U de NaCl, l'énergie de dissociation

D de la molécule de chlore, et enfin le potentiel d'ionisation I de l'atome de sodium. Disposant de ces données, réalisons mentalement le processus cyclique en suivant les voies 1 et 2.



Nous arrivons au bilan:

$$U+(\varepsilon-I)\bar{e}=S+\frac{D}{2}+Q,$$

qui est correct puisque d'après la loi de Hess l'effet thermique de la formation de NaCl à partir d'atomes de sodium et de chlore ne dépend pas du chemin suivi. Il vient alors:

$$\varepsilon=\frac{S+\frac{D}{2}+Q+I\bar{e}-U}{\bar{e}}.$$

La connaissance des potentiels d'ionisation est utile en chimie en ce qu'elle fournit une indication quant à l'aptitude des atomes à passer à l'état d'ions. Cependant, l'allure du transfert d'un électron dépend non seulement de la facilité avec laquelle un atome cède son électron, mais aussi de la nature de l'atome qui gagne l'électron. Au sein des molécules les atomes se trouvent dans des états qui sont forts différents de ceux que nous attribuons aux atomes et ions libres. Pour pouvoir juger du mode de répartition de la densité électronique dans la molécule, nous devrions disposer d'un moyen d'évaluer ne soit-ce que grossièrement la capacité d'un atome donné à retenir ses électrons. On fait appel alors à une grandeur connue sous le nom d'*électronégativité*.

5. L'électronégativité

C'est en 1932 que L. Pauling introduisit dans la science la notion d'*électronégativité* en la définissant qualitativement comme la tendance que possède un atome à attirer des électrons; elle concerne les atomes groupés en molécules et non les atomes libres. On admet que lorsque les atomes A et B possèdent le même pouvoir d'attirer des électrons, l'énergie de liaison A — B est égale à la moyenne arithmétique des énergies de liaison A — A et B—B:

$$E_{AB}=\frac{E_{AA}+E_{BB}}{2}$$

Dans le cas où les électronégativités des atomes A et B sont différentes, la différence entre l'énergie de liaison A—B (déduite de données expérimentales) et la moyenne arithmétique des énergies de liaison A — A et B — B peut être représentée sous forme du carré de la différence de deux nombres x_A et x_B:

$$\Delta_{AB}=E_{AB}-\frac{1}{2}(E_{AA}-E_{BB})=(x_A-x_B)^2,$$

les nombres x_A et x_B sont précisément les électronégativités des atomes A et B.

Il a été convenu de choisir une valeur arbitraire de x pour un des éléments; par exemple on pose x_H égal à 2,1. Partant de cette valeur de l'électronégativité de l'hydrogène, on trouve pour le fluor une électronégativité de 4,0, pour le chlore 3,0, pour le phosphore 2,1, etc. En gros, cela devrait signifier que le fluor, par exemple, possède une tendance d'attirer vers lui des électrons deux fois plus forte que l'hydrogène.

En 1934, R. Mulliken proposa d'exprimer l'électronégativité en fonction du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique des atomes dans la molécule, et de traduire l'électronégativité par la somme ou la demi-somme de ces grandeurs, $[I_A + E_A]$ ou $\frac{1}{2}[I_A + E_A]$. La nouveauté importante que présente la définition de Mulliken est que la somme dépend de l'état de valence déterminé de l'atome au lieu de se rapporter à l'atome normal. Les estimations de Mulliken sont plus précises, mais les valeurs fournies sont cependant des constantes caractéristiques des atomes considérés, tandis que l'électronégativité doit dépendre de l'état de valence de l'atome et de la nature des liaisons que l'atome forme avec ses voisins, c.-à-d. de la nature de la molécule. La notion d'électronégativité a été utilisée pour estimer la « longueur » des liaisons. C. Coulson remarqua que dans de nombreux cas la longueur de la liaison entre deux atomes A et B est la même, indépendamment de la nature de la molécule contenant ces atomes. C'est pour cette raison que l'on peut exprimer la longueur d'une liaison sous forme de la somme des rayons $r_A + r_B$

des atomes A et B (L. Pauling). Les valeurs correspondantes des rayons covalents (en Å) sont les suivantes:

H—0,30	B—0,81	C—0,77	(—)	N—0,73	(—)	O—0,74	(—)	F—0,72
Li—1,34		0,67	(=)	0,61	(=)	0,57	(=)	Cl—0,99
Na—1,54		0,60	(≡)	0,55	(≡)	S—1,04		Br—1,14
K—1,96		Si—1,17		P—1,10		Se—1,17		I—1,33
		Ge—1,22		As—1,21				

Lorsque la liaison présente un caractère ionique marqué, on doit introduire un terme correctif tenant compte des électronégativités des atomes. La liaison devient alors plus courte, selon les données de Schomaker et Stevenson sa diminution est:

$$\Delta r = r_A + r_B - \beta (x_A - x_B),$$

où x_A et x_B sont les électronégativités des atomes A et B, β une constante égale à 0,09. Coulson fit remarquer que l'application limitée de cette formule tient à ce que dans de nombreux cas on a à faire à des orbitales hybrides.

A la suite de Pauling et de Mulliken, d'autres auteurs proposèrent différents procédés pour caractériser le pouvoir que possède un atome d'attirer vers lui des électrons. Allread et Rochow proposèrent notamment de caractériser l'électronégativité par la valeur de la force d'attraction électrostatique entre l'atome et un électron situé à une distance du noyau égale au rayon covalent (électronégativité absolue). Ce calcul fait intervenir la charge nucléaire effective et tient donc compte de l'effet de blindage; la valeur de la charge effective est définie comme il a été indiqué ci-dessus. Pour établir une relation entre la force d'attraction électrostatique et les valeurs d'électronégativité selon Pauling, on porte ces paires de valeurs sur un diagramme; on obtient ainsi une droite, ce qui permet de trouver la relation entre l'électronégativité selon Pauling (x), le rayon et la charge effective du noyau:

$$x = 0,359 \frac{Z_{eff}}{r^2} + 0,744.$$

L'électronégativité des éléments croît lorsqu'on progresse dans une période de la gauche vers la droite, c.-à-d. des éléments métalliques vers les métalloïdes; c'est le fluor qui possède la plus grande électronégativité et le césium (et le francium), la plus faible. Dans les sous-groupes principaux, l'électronégativité diminue à mesure que croissent le nombre atomique et la masse de l'atome. Dans les groupes latéraux, on constate que le premier élément de transition possède une électronégativité accrue; pour les éléments suivants, elle diminue puis se remet à croître à mesure que la masse atomique augmente.

La notion d'électronégativité doit servir d'unité de mesure pour les interactions des atomes avec les électrons dans les corps composés (G. Bykov). Sous une forme semi-qualitative la notion d'électronéga-

tivité joue un rôle positif pour une étude approchée de la répartition de la densité électronique. Les discussions suscitées par l'imprécision de cette notion permirent de fixer les conditions dans lesquelles son utilisation ne risquerait pas de donner lieu à des malentendus.

6. La structure cristallochimique des corps simples

Les valeurs approchées des rayons ioniques peuvent être utilisées pour évaluer les coordinences des différents ions constituant les corps composés. L'expérience montre que la coordinence d'un ion se trouve déterminée par le rapport des rayons cationique et anionique. Ceci n'est valable que pour les ions faiblement polarisables. Si le rapport du rayon cationique au rayon anionique se trouve compris entre 0,15 et 0,23, la coordinence est égale à 3, ce qui veut dire que le cation considéré est entouré de trois anions (dans l'ion NO_3^- par exemple). Si ce rapport est compris entre 0,23 et 0,41, la coordinence vaut 4. Ce dernier cas est réalisé dans le réseau cristallin de la silice et d'autres corps composés. Dans le *Tableau 11* on a indiqué les coordinences correspondant à différentes valeurs des rayons ioniques.

Les propriétés cristallochimiques des corps simples manifestent un lien tellement intime avec la loi périodique des éléments qu'elles suffiraient pour justifier l'établissement d'une variante du tableau de Mendéléev représenté fig. 64. Cette variante est identique à celle dressée dès 1935 par B. Nekrassov (voir fig. 62), à la différence que les éléments du groupe zéro sont placés avec ceux du groupe VIII.

Tableau 11

Rapport du rayon cationique au rayon anionique	Coordinence
0,15-0,23	3
0,23-0,41	4
0,41-0,73	6
0,73-1,00	8
1,0	12

G. Boky montra que toutes les variétés structurales des corps simples peuvent être ramenées aux six types de structure donnés fig. 66. Si un élément est polymorphe, on l'indique au moyen de polygones ou de cercles concentriques, la forme stable aux basses températures est indiquée par le polygone interne.

Dans la partie gauche de la figure 64, où sont disposés les métaux, les formes les plus courantes sont les assemblages compacts hexagonal et cubique, ainsi que l'assemblage cubique centré. Dans les métaux les liaisons chimiques manquent de caractère directionnel, de sorte que chaque atome peut être entouré de 8 ou 12 voisins immédiats.

La règle établie par Hume-Rothery pour les composés intermétalliques montre qu'il existe un lien entre le nombre total d'électrons de valence et le nombre total d'atomes d'une part, et le type de réseau, d'autre part. Si le rapport du nombre d'électrons au nombre d'atomes est égal à $\frac{21}{14}$, on voit apparaître un réseau cubique centré, si ce rapport est égal à $\frac{21}{13}$, le réseau est cubique à faces centrées, et s'il vaut $\frac{21}{12}$, le réseau est hexagonal. L'application de cette règle aux corps simples exige que la coordinence soit égale à $(8 - N)$, où N est le numéro du groupe auquel appartient l'élément considéré.

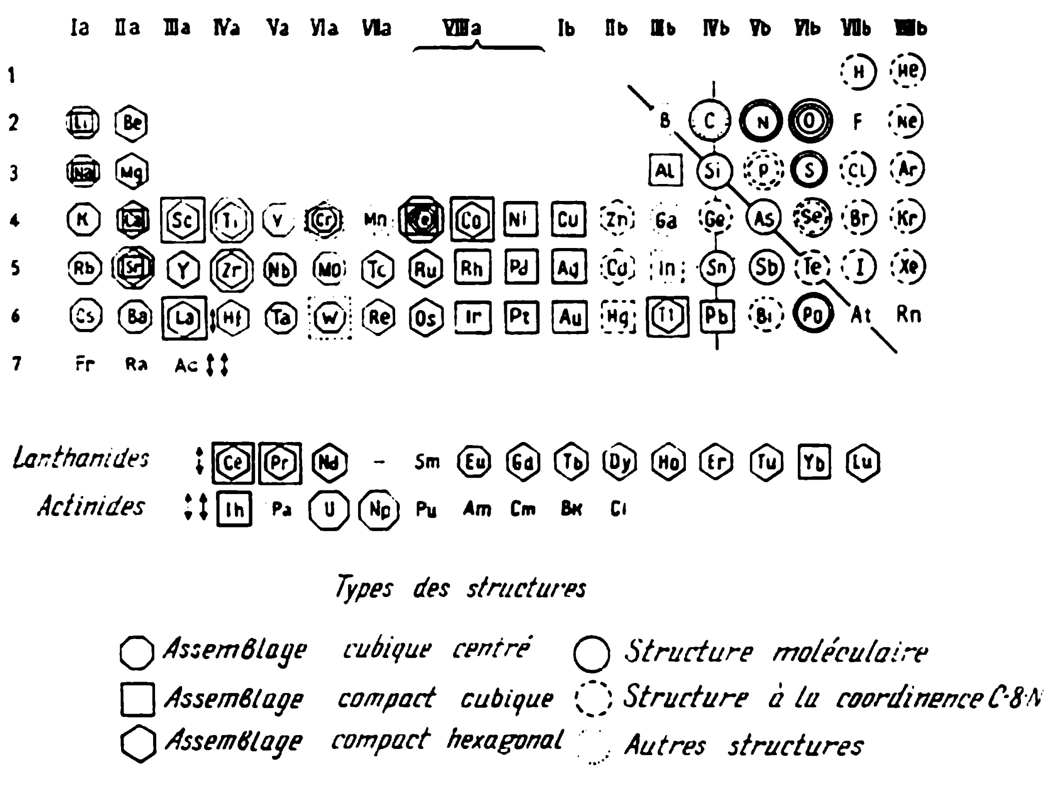


Fig. 64. Système périodique et structure cristallochimique des corps simples

G. Boky a montré à l'aide de schémas convenables que l'application de cette formule si simple permet de prédéterminer les modes d'arrangement des atomes.

Pour les halogènes une coordinence vaut 1 ; dans les nœuds des réseaux cristallins des halogènes on trouve des molécules diatomiques, de sorte que chaque atome ne possède en effet qu'un seul voisin. Le soufre, le sélénium et le tellure sont caractérisés par une coordinence 2 ; une telle coordinence correspond à une disposition des atomes en chaînes ouvertes ou fermées. En effet, des molécules comportant huit atomes agencés en cycles fermés sont courantes

pour le soufre et le sélénium. Les structures hexagonales du soufre et du tellure sont bâties avec des chaînes d'une longueur infinie.

On devrait observer une coordinence 3 pour les éléments du groupe V; les structures correspondantes sont caractéristiques du phosphore noir, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth. Ces structures se caractérisent par la disposition des atomes en couches superposées, la distance entre les atomes voisins à l'intérieur d'une couche étant plus courte que la distance entre les atomes de deux couches successives. Les éléments du groupe IVb: le carbone (diamant), le silicium, le germanium et l'étain, ont un réseau à coordinence 4. Le plomb fait exception à la règle, puisqu'il forme un réseau compact cubique; le graphite et l'étain blanc font également exception à la règle.

7. La forme des molécules

La mise en œuvre des méthodes physiques d'étude des propriétés des molécules (spectrale, magnétique, radiospectroscopique, radiographique et électronographique) ainsi que le développement de la théorie quantique de la structure des molécules permirent d'obtenir des renseignements sur leur forme, plus adéquats que ceux dont disposaient les chimistes de l'époque de Vant'Hoff, Butlérov, Le Bel. Une partie importante des conceptions que ces savants développèrent par la force de leur imagination se sont révélées être correctes, notamment la forme tétraédrique de la molécule de méthane a été pleinement confirmée. Actuellement, dans les dispositifs appelés projecteurs électroniques, on arrive même à photographier certaines molécules; dans ces dispositifs un flux d'électrons contourne la molécule de telle sorte que la photographie fixe l' «ombre » projetée par la molécule, ce qui donne une idée générale de ses contours.

Les microscopes électroniques permettent d'obtenir de bonnes images des molécules de très grandes dimensions de certains corps biologiquement actifs, tels des protéines, des acides polynucléiques, des enzymes, etc.

La *forme géométrique* d'une molécule dépend du rapport des dimensions des atomes ou des ions constituants, de leur structure électronique, de la longueur des liaisons et des angles formés par les droites joignant les centres des atomes. Examinons quelques molécules relativement simples. Les liaisons chimiques s'établissent dans les directions qui correspondent au plus fort recouvrement des nuages électroniques. Cette conception qui fut développée par Pauling conduit à admettre que la forme de la molécule doit dépendre de la direction des orbitales des atomes réunis. Pauling indique que l'hybridation des orbitales d'électrons s et p dans l'atome de carbone conduit à la formation de nuages électroniques présentant des maximums directionnels suivant les quatre rayons d'un tétraèdre. On arrive au même résultat lorsqu'on applique le principe de Pauli,

qui impose des restrictions à la répartition des électrons dans les différentes orbitales. Tout ceci montre que la forme géométrique de la molécule est dans une large mesure déterminée par les directions dans lesquelles se réalise le maximum de recouvrement des nuages électroniques.

La configuration tétraédrique du méthane et d'un grand nombre de ses dérivés est la configuration typique de la chimie organique. Les angles des directions de liaison, c.-à-d. les angles entre les maximums directionnels des nuages électroniques, restent constants à peu de chose près dans les hydrocarbures saturés et leurs dérivés, et lorsqu'ils s'écartent sensiblement des valeurs normales, comme c'est le cas dans les composés cycliques, la stabilité des molécules s'en trouve réduite. Plus l'écart entre l'angle des directions de liaison réel et l'angle formé par les rayons d'un tétraèdre régulier (109°) est grand, plus la structure est « tendue » et moins stable est la molécule. Une structure tétraédrique est le propre d'un grand nombre de corps composés comportant différentes espèces d'atomes; les groupes SiO_4, PO_4, etc., ont une structure tétraédrique.

Sidgwick et Powell élargirent et précisèrent la notion d'hybridation en attirant l'attention sur le rôle important que jouent dans la détermination de la structure des molécules les paires d'électrons non partagées, surtout lorsque ces électrons appartiennent à des orbitales hybrides externes. On admet que toutes les paires d'électrons de valence tendent à se disposer de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient réduites au minimum. On obtient des figures géométriques régulières lorsque la paire d'électrons assure la liaison entre atomes identiques. Lorsque les atomes sont hétérogènes, l'existence des paires d'électrons non partagées déforme légèrement la forme de la molécule.

La mise en œuvre de ces différentes considérations permet d'établir une relation entre le type d'hybridation réalisée et les formes géométriques possibles.

A une hybridation *sp* la molécule possède une configuration linéaire, à une hybridation sp^3 la molécule a une configuration tétraédrique des orbitales, etc. (voir *Tableau 12*).

O. Tcharkine et M. Diatkina évaluèrent les énergies des différents états de valence des atomes de métaux de transition aptes à former des molécules MX_2, et trouvèrent que les halogénures gazeux de scandium, de titane, de vanadium, de chrome, d'yttrium, de zirconium, de niobium, de lanthane, de hafnium, de tantale, de tungstène et de métaux du groupe du platine forment des molécules de structure angulaire, tandis que les molécules d'halogénures de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel sont linéaires. La forme des molécules complexes de grandes dimensions (notamment organiques) est très variable; la forme de ces molécules dépend non seulement du mode de liaison des atomes voisins, mais également des interactions entre atomes distants. La molécule protéique, par exemple, a une forme hélicoïdale, qui est due en partie aux liaisons

hydrogène entre atomes d'azote et d'oxygène séparés par des distances relativement grandes.

Tableau 12

Configurations typiques des molécules

Orbitales hybrides	Formule chimique de la molécule ou de l'ion	Configuration de la molécule
sp	$HgCl_2$	linéaire
pd	ICl_2^-	linéaire
sp^2	SO_3, NO_3^-	trigonale plane à atome central
sp^3	CH_4, NH_4^+	tétraédrique à atome central
p^2d	ClF_3	en forme de T
sp^3d	PCl_5	bipyramidale trigonale à atome central
sp^3d^2	SF	octaédrique à atome central
p^3d^2	IF_6	bipyramidale carrée à atome central
p^3d	SCl_4	tétraédrique déformée

8. Les potentiels d'oxydo-réduction

Les chimistes ont souvent à faire à différentes réactions d'oxydation-réduction s'effectuant en solution, surtout en solution aqueuse. Il est donc important d'étudier l'aptitude des atomes et des ions à céder ou à gagner des électrons dans un milieu aqueux. On peut comparer les grandeurs caractérisant les fonctions de donneurs ou d'accepteurs d'électrons des différents oxydants et réducteurs en se basant sur des données électrochimiques.

Rappelons l'équation décrivant une relation entre la différence de potentiel qui s'établit entre les électrodes plongées dans des solutions d'un oxydant et d'un réducteur et leurs concentrations:

$$E = E_0 + \frac{RI}{n\Phi} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Si on veut comparer le pouvoir oxydant ou réducteur d'un corps à celui d'un autre corps, on plonge les électrodes dans des solutions d'égale concentration de ces corps et on mesure la différence de potentiel. Dans ces conditions le deuxième terme du second membre de l'équation devient nul et la différence de potentiel sera égale à la différence de valeurs de E_0.

Plongeons une électrode dans une solution d'ions étain di et tétravalent et une deuxième électrode dans une solution d'ions fer di et trivalent. Si le rapport $\frac{Sn^{4+}}{Sn^{2+}} = \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right] = 1$, la différence de potentiel sera égale à $\Delta E_0 = [0,71 - 0,15] = 0,56$ V.

Il a été convenu que l'électrode de référence serait une électrode à hydrogène normale, c.-à-d. une électrode constituée d'une lame en platine saturée d'hydrogène et immergée dans une solution normale d'ions hydrogène (solution dont l'activité $a_{H}^{+} = 1$). Les différences de potentiel mesurées par rapport à l'électrode à hydrogène, appelés les *potentiels redox normaux*, sont données dans le *Tableau 13*.

Les corps qui, dans les conditions définies ci-dessus, peuvent gagner les électrons à l'hydrogène et qui sont donc des oxydants vis-à-vis de l'hydrogène ont des potentiels positifs, tandis que les corps qui cèdent leurs électrons aux ions hydrogène et sont donc des réducteurs par rapport à l'hydrogène ont des potentiels négatifs (voir *Tableau 13*). Si on désire comparer deux systèmes d'oxydo-réducteurs pour prédéterminer le sens de déroulement d'une réaction entre ces systèmes, il suffit de confronter leurs potentiels redox normaux. Le système possédant un potentiel plus positif attirera vers lui des électrons et se comportera donc comme un oxydant vis-à-vis de l'autre système. Si on mélange les solutions salines (Sn^{4+}, Sn^{2+}) et (Fe^{3+}, Fe^{2+}), du fait que $E_{0Fe} > E_{0Sn}$ (voir *Tableau 13*), la réaction

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

se déroulera de gauche à droite.

Tableau 13

Potentiels redox normaux (par rapport à l'électrode à hydrogène)

Forme oxydée	Forme réduite	E_0	Remarques
K^{+}	K	−2,922	
Ca^{2+}	Ca	−2,87	
H_2^{+}	$2H^{-}$	−2,83	A noter que l'ion H^{-} est un puissant réducteur vis-à-vis de l'ion H^{+}: $H^{-} + H^{+} = 2H$
Cr^{3+}	Cr	−0,86	
Zn^{2+}	Zn	−0,7620	
S	S^{2-}	−0,508	
Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,41	
$Ag(CN)_2^{-}$	Ag + 2CN	−0,29	
Sn^{2+}	Sn	−0,136	
$2H^{+}$	H_2	0,000	
Sn^{4+}	Sn^{2+}	+0,15	
Cu^{2+}	Cu	+0,3448	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+0,771	
Ag^{+}	Ag	+0,7995	

On ne doit pas oublier que ceci ne concerne que les potentiels normaux, c.-à-d. les systèmes caractérisés par l'égalité des concentrations d'oxydants et de réducteurs; lorsque celles-ci ne sont pas égales, les réactions peuvent évoluer en sens inverse.

On remarquera d'autre part que le procédé que nous venons d'indiquer pour prédéterminer le sens de déroulement d'une réaction ne se distingue pas de celui que nous avons indiqué p. 195; pour prédéterminer le sens de déroulement d'une réaction, nous y avons tenu compte du signe de la variation du potentiel isobare-isotherme ΔG^0, tandis qu'ici cette même variation se présente sous forme du travail électrique effectué par un élément galvanique.

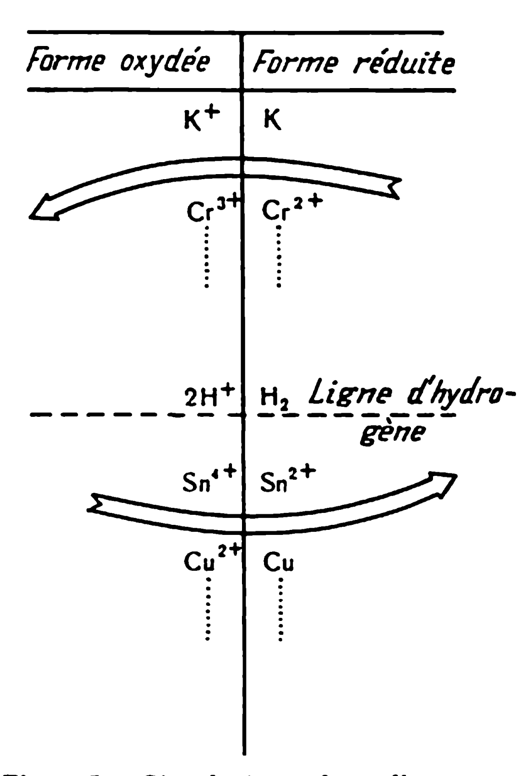


Fig. 65. Circulation des électrons dans les systèmes oxydo-réducteurs

Les flèches marquent le sens dans lequel se déplacent les électrons dans les systèmes dont les composants se situent au-dessus et au-dessous du potentiel redox de l'hydrogène dans le *Tableau 13*

Afin de mieux se représenter le sens de déroulement d'une réaction, il faut diviser le *Tableau 13* en deux parties le long d'une ligne en pointillé tracée juste en-dessous de l'hydrogène. Les flèches, telles que représentées fig. 65, indiqueront le sens de transfert des électrons dans une réaction entre les systèmes situés au-dessus et au-dessous de l'hydrogène. Ainsi, les ions chrome divalent seront transformés en ions trivalents, les atomes de zinc en ions zinc, les atomes de potassium en ions potassium au cours de leur interaction avec des ions étain tétravalent, avec des ions cuivre divalent, etc.; les ions de ces derniers éléments seront eux-mêmes transformés respectivement en ions étain divalent, en atomes de cuivre, etc.

On peut tracer une telle ligne en n'importe quel point du *Tableau 13* et dans ce cas tous les systèmes situés au-dessus de l'hydrogène seront des donneurs d'électrons, donc des réducteurs, et tous les systèmes situés au-dessous de l'hydrogène seront alors des accepteurs d'électrons, donc des oxydants (compte tenu du rapport des concentrations).

L'oxydation et la réduction s'accompagnent souvent d'une variation de la concentration d'ions hydrogène. La transformation de l'hydroquinone en quinone:

$$\underset{\text{Quinone}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows \underset{\text{Hydroquinone}}{C_6H_4(OH)_2}$$

peut être transcrite sous la forme générale:

$$Ox + H^+ + \bar{e} \rightleftarrows Red$$

Selon l'équation de l'isotherme de la réaction

$$En\Phi = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{\text{hydroq}}}{a_{\text{H}}^2 + a_{\text{quin}}}$$

où $n = 2$, Φ est le nombre de Faraday, a les activités. Le potentiel du système est fonction de la concentration d'ions hydrogène:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\Phi} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{2\Phi} \ln \frac{a_{\text{quin}}}{a_{\text{hydroq}}},$$

$$E_0 = \frac{RT}{2\Phi} \ln K$$

Le quinone et l'hydroquinone se combinent molécule par molécule pour former un nouveau corps composé, la quinhydrone; de ce fait, dans les solutions de quinhydrone l'égalité de concentrations des deux formes s'établit automatiquement et le troisième terme du second membre de l'équation s'annule. Si nous plongeons dans une solution de quinhydrone une électrode au platine, son potentiel sera donc déterminé par la concentration d'ions hydrogène. Ce fait est largement utilisé dans les mesures du pH (méthode de la quinhydrone). L'influence du pH de la solution sur le potentiel est traduite par l'équation générale:

$$E = E_0 + \frac{RT}{\Phi} \ln a_{\text{H}^+} + \frac{RT}{\Phi} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E_0 - \frac{RT}{\Phi} p\text{H} + \frac{RT}{\Phi} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

où [Ox] et [Red] représentent les activités.

Une lame de platine saturée d'oxygène immergée dans une solution constitue une électrode à oxygène.

Pour pouvoir juger du sens de déroulement d'une réaction d'oxydo-réduction, il importe de connaître les valeurs des potentiels redox normaux par rapport à l'électrode à oxygène. L'électrode à oxygène est pratiquement irréversible et le dégagement d'oxygène exige une importante surtension, dépassant parfois 1 V, de sorte que les valeurs numériques établies par rapport à cette électrode ne sont pas toujours certaines. A la réaction

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightleftarrows 2H_2O$$

correspond un potentiel $E_0 = 1{,}229$ V déterminé en solution acide *). En solution alcaline se produit la réaction

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightleftarrows 4OH$$

$$E_0 = 0{,}401 \text{ V}.$$

Si la première de ces réactions a lieu dans de l'eau pure où la concentration d'ions H^+ est de 10^{-7} M, $E = 0{,}815$ V. On peut en conclure que si au moyen d'une électrode au platine on mesure le

*) Les potentiels sont affectés de signes en usage en U.R.S.S. et qui diffèrent de la notation adoptée aux U.S.A., selon laquelle les potentiels des systèmes plus oxydants que l'hydrogène sont négatifs.

potentiel par rapport à une électrode à hydrogène normale d'une solution renfermant un mélange de formes oxydée et réduite et si ce potentiel s'avère être plus positif que 1,229 V par exemple, ce système aura tendance à attirer les électrons et en solution acide pourra donc libérer l'oxygène de l'eau. Cela veut dire que la réaction

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$$

évoluera de droite à gauche et les électrons seront captés par le système dont le potentiel est plus positif. Un tel système pourrait être réalisé par les ions permanganate en solution acide; en effet, le potentiel E du système

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = 4H_2O + Mn^{2+}$$

est alors:

$$E = 1{,}52 \text{ V}$$

On sait qu'en effet l'ion permanganate est instable en milieu acide, les solutions acides de permanganates libérant lentement de l'oxygène.

Les valeurs des potentiels redox sont fonction d'un grand nombre de paramètres, aussi dépendent-elles de la position de l'élément dans le système périodique d'une manière assez compliquée. Les éléments se trouvant au début des périodes se caractérisent par d'importants potentiels négatifs, acquièrent donc en solution de grandes charges négatives et manifestent ainsi leurs propriétés réductrices. Les éléments disposés vers le milieu des périodes présentent des potentiels plus faibles, tandis que les potentiels des éléments non métalliques (oxygène, chlore) sont déjà positifs.

Outre la nature des corps, le milieu de dilution exerce son influence sur la valeur du potentiel redox. Dans la majorité des cas on utilise l'eau, aussi l'énergie d'hydratation des ions est un autre facteur influant sur la valeur du potentiel. On peut affirmer qu'en général plus le potentiel d'ionisation d'un métal est élevé, plus son énergie de sublimation est haute et plus son énergie d'hydratation est faible, plus son potentiel redox sera positif, donc plus noble sera le métal. L'or et l'argent caractérisés par de grands potentiels d'ionisation et d'importantes chaleurs de sublimation se comportent comme des métaux peu actifs (nobles), bien que les énergies d'hydratation soient assez élevées. Dans l'échelle des tensions, c'est le lithium qui possède le plus grand potentiel normal (—2,96 V); le potentiel du sodium est sensiblement plus petit (—2,71 V), tandis que le potassium et le rubidium ont même valeur (—2,92 V). Ces différences sont incriminables non seulement aux énergies de réseau, mais aussi à l'influence du milieu de dilution. Les ions lithium, possédant un petit rayon ionique, s'hydratent très intensément. La chaleur d'hydratation de l'ion Li^+ atteint 112 kcal/mole, tandis que celle de l'ion K^+ n'est que de 82 kcal/ mole.

L'interaction des ions métalliques et des dipôles des molécules d'eau facilite la mise en solution des ions et fait apparaître un important potentiel à interface métal-solution. On observe un effet analogue avec les métalloïdes, le fluor est un oxydant plus puissant que l'iode non seulement du fait de sa plus grande affinité électronique, mais aussi et surtout du fait d'une forte hydratation. L'énergie d'hydratation de l'ion fluor atteint 123 kcal/ion-g, tandis que celle de l'ion iode n'est que de 72 kcal/ion-g. Les valeurs des affinités électroniques sont : 92 pour le fluor et 75 pour l'iode. Si nous faisons encore entrer en ligne de compte les énergies de dissociation des molécules de fluor et d'iode respectivement égales à 32 et 26 kcal, nous pourrons dresser le bilan des composants de la variation d'enthalpie ΔH^0 (on peut négliger dans le cas considéré la variation d'entropie). Nous trouvons alors (d'après V. Latimer) :

$$\frac{1}{2} F_{2(gaz)} = F_{(gaz)}\,; \quad \Delta H^0 = 32 \qquad \frac{1}{2} I_{2(sol)} = I_{(gaz)}\,; \quad \Delta H^0 = 26$$

$$F_{(gaz)} + \bar{e} = F^-_{(gaz)}\,; \quad \Delta H^0 = -92 \qquad I_{(gaz)} + \bar{e} = I^-_{(gaz)}\,; \quad \Delta H^0 = -75$$

$$F_{(gaz)} = F_{(aq)}\,; \quad \Delta H^0 = -123 \qquad I_{(gaz)} = I^-_{(aq)}\,; \quad \Delta H^0 = -72$$

$$\frac{1}{2} F_{2(gaz)} + \bar{e} = F^-_{(aq)}\,; \quad \Delta H^0 = -183 \qquad \frac{1}{2} I_2 + \bar{e} = I^-_{(aq)}\,; \quad \Delta H^0 = -121$$

On voit donc que le passage du fluor à l'état ionisé (en solution aqueuse) s'accompagne d'un dégagement d'énergie plus important que celui correspondant au passage de l'iode à l'état ionisé, et que, par conséquent, le fluor est un oxydant plus puissant que l'iode.

Chapitre II

LES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LES ÉTATS DE VALENCE DES ATOMES

1. Les composés chimiques et leur stabilité

Pour démontrer l'existence d'un corps composé et définir sa composition, on dispose de méthodes analytiques bien au point. Il est fréquent cependant que le composé qui intéresse le chimiste n'apparaît qu'associé à d'autres corps de composition chimique voisine, ou bien qu'il est à tel point instable que l'on n'arrive pas à l'isoler. Dans ce cas l'identification du corps composé devient un problème ardu que l'on n'arrive à résoudre qu'en faisant appel aux procédés physico-chimiques tels que étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge, détermination des tensions de vapeur, étude des propriétés magnétiques, de la conductibilité électrique, etc.

Le problème de la corrélation entre la composition et les propriétés des corps a fait l'objet de nombreuses études de J. Gibbs, D. Mendéléev, D. Tchernov, de N. Kournakov et autres, qui eurent pour résultat l'élaboration de l'analyse *physico-chimique* avec ses fondements théoriques et d'innombrables applications pratiques.

Prenons deux corps A et B, si l'on en fait des mélanges de toute une série de proportions, on pourra faire correspondre à chaque mélange connu la valeur de telle ou telle autre propriété, de la viscosité par exemple. On peut tracer un diagramme en portant le long de l'axe d'abscisses les compositions des divers mélanges et le long de l'axe d'ordonnées la valeur de la propriété mesurée. Si pour une certaine proportion du mélange il se forme entre ses constituants un composé A_xB_y, on observera sur notre diagramme un « point singulier » dont l'abscisse répond à ce composé *). Kournakov montra que lors d'une variation continue des paramètres déterminant l'état d'un système (p, T, etc.), les propriétés

*) Si le système comporte trois constituants A, B et C, on utilise des diagrammes tridimensionnels. Dans un triangle équilatère, la somme des longueurs des perpendiculaires abaissées d'un point quelconque du triangle sur ses trois côtés est égale à la hauteur du triangle, que l'on peut choisir comme unité de longueur égale à 100% ; les longueurs des perpendiculaires donneront alors les pourcentages de A, B et C. La valeur de la propriété mesurée devra alors être rapportée le long d'un axe perpendiculaire au plan du triangle.

des phases constituant le système varient elles aussi d'une manière continue et à chaque phase (ou à chaque ensemble de phases) il correspond sur le diagramme propriété-composition une figure géométrique bien définie (une courbe ou une droite par exemple). La mise en œuvre de tels diagrammes contribuera à résoudre un grand nombre de problèmes de métallurgie, de minéralogie, de technologie chimique, etc.

Il est évident que la possibilité d'isoler à l'état pur un certain corps composé ou même d'affirmer qu'il existe dépend de la stabilité de ses molécules.

La *stabilité* est une notion toute relative. Aux hautes températures par exemple, un mélange d'hydrogène et d'oxygène est stable, tandis qu'aux basses températures c'est leur combinaison — les molécules d'eau — qui est stable. Donc, étudiant la stabilité des systèmes chimiques, il faut préciser leurs conditions d'existence. En outre, on doit bien connaître la nature des produits de la décomposition du composé considéré. Suivant le mode de décomposition, la stabilité pourra être fort différente. Il importe également de connaître l'état d'agrégation et le type de structure caractérisant les produits de la décomposition. On voit donc que l'on ne peut en toute rigueur comparer que les stabilités relatives des corps composés dans des conditions strictement identiques.

Pour juger de la stabilité d'un composé, il est nécessaire de considérer la valeur correspondante du potentiel isobare ΔG^0_{298}. Cette grandeur représente le travail utile maximum qu'il faut dépenser pour former une mole de corps composé à partir des éléments en opérant sous température et pression constantes ($T = 298$ °K, $p = 1$ atm) et avec les concentrations des corps égales à l'unité. En pratique, seules les deux premières conditions sont réalisées, tandis que les concentrations diffèrent généralement de l'unité; cependant, lorsqu'il s'agit d'estimer l'aptitude à la décomposition d'un composé donné en ses constituants (à l'état stable), les renseignements fournis par la valeur du potentiel isobare sont vraiment précieux.

Considérons, par exemple, deux composés des éléments du groupe I, les oxydes de sodium et de cuivre; les valeurs de ΔG^0_{298} sont respectivement égales à —90 kcal/mole et —30 kcal/mole. On peut en conclure que dans les composés précités, l'oxyde de sodium est plus stable que l'oxyde de cuivre. Pour l'oxyde de magnésium $\Delta G^0_{298} = 136,13$ kcal/mole; cet oxyde peut être porté sans subir de décomposition à des températures fort élevées et appartient donc au groupe des oxydes stables. Une valeur aussi élevée du potentiel isobare ΔG^0_{298} permet d'affirmer que la réaction entre le magnésium et l'oxygène évoluera pratiquement sous toutes les conditions dans le sens de formation de l'oxyde de magnésium. Une valeur de ΔG^0_{298} encore plus grande caractérise l'élément suivant de cette même période, l'aluminium; pour l'oxyde d'aluminium (corindon) on trouve $\Delta G^0_{298} = -376,7$ kcal/mole. Les silica-

tes d'aluminium, très répandus dans le monde minéral, ont ΔG^0_{298} encore plus grand (de l'ordre de 600 à 1500 kcal/mole selon M. Karapétiantz).

Dans le cas du carbone l'apparition de caractères propres aux métalloïdes se traduit par une réduction de la stabilité de ses composés oxygénés, puisque les valeurs de ΔG^0 pour CO et CO_2 sont respectivement égales à —30,8 et —94,05 kcal/mole. Cette tendance est plus nette encore lorsqu'on en arrive à l'azote : pour les oxydes d'azote (oxyde nitreux, oxyde nitrique, dioxyde d'azote, anhydride nitrique), les valeurs de ΔG^0 sont déjà positives et respectivement égales à 24,7 ; 20,7 ; 12,3 ; 26 kcal/mole.

Les valeurs de ΔG^0 correspondant à la formation des oxydes de chlore sont également positives et égales à 22,4 kcal/mole pour l'anhydride hypochloreux et à 29,5 kcal/mole pour le dioxyde de chlore. Ceci montre que les oxydes précités se laissent décomposer assez aisément en leurs constituants. En effet, les oxydes d'azote sont peu stables et les oxydes de chlore peuvent se décomposer d'une manière explosive. Il est nécessaire de se rappeler que la thermodynamique ne permet pas de prédéterminer les vitesses des réactions et on ne peut donc, en se basant sur les valeurs de ΔG^0, prédéterminer également l'allure cinétique de la décomposition d'un composé quelconque. Pour ce faire, on dispose de certaines règles semi-empiriques qui, comparées aux principes de la thermodynamique, laissent cependant à désirer quant à la sûreté de leurs prévisions.

Les variations du potentiel thermodynamique ramenées aux conditions standard caractérisent la stabilité des corps composés par rapport à leur décomposition en constituants pris dans des conditions déterminées; cette caractéristique de la stabilité d'une molécule composée est la plus générale, mais elle ne fournit aucun renseignement sur la solidité relative des différentes liaisons. L'étude des énergies de liaison *) est un problème ardu qui ne peut être traité que par des procédés approchés et dans certains cas simples seulement.

L'énergie de liaison entre atomes semblables diminue généralement lorsqu'on passe des atomes légers aux atomes lourds.

L'énergie de liaison (exprimée en kcal) entre atomes semblables est, d'après les données de Pitzer, pour

H—104	B—83	C—80	N—38	O—34	F—38
Li— 26		Si—45	P—53	S—63	Cl—57
Na— 18		Ge—45	As—35	Se—50	Br—45
K— 12					
Rb— 12		Sn—35	Sb—30	Te—49	I—36
Cs— 10					

*) C'est la somme des énergies de toutes les liaisons d'une molécule égale à l'énergie de dissociation de la molécule en atomes à l'état gazeux. Elle n'est pas nécessairement égale à l'énergie requise pour rompre une liaison donnée dans une molécule.

On peut constater que les éléments de la deuxième période (azote, oxygène, fluor) ne se conforment pas à la règle énoncée.

L'interprétation phénoménologique de cette règle doit être recherchée dans le fait que le rapprochement mutuel des atomes possédant une forte population électronique fait surgir des forces répulsives qui réduisent l'énergie de liaison. Une interprétation plus précise tenant compte des conceptions quantiques est fondée sur le principe d'exclusion de Pauli. Le rapprochement mutuel de nuages électroniques à spins parallèles doit donner lieu, en vertu du principe de Pauli, au passage des électrons sur des niveaux énergétiques plus élevés, sinon la molécule comporterait des électrons « identiques ». L'énergie du système s'en trouve accrue et le rapprochement des atomes fait apparaître des forces répulsives. Cet effet sera particulièrement net dans le cas de la formation de liaisons multiples (qui sont plus courtes que les liaisons simples) et c'est pourquoi les liaisons multiples entre atomes lourds ne s'établissent pas ou bien que ces liaisons soient formées, elles sont très faibles.

Toute répulsion mutuelle des électrons doit influer sur la forme des molécules; les molécules prennent une forme telle que la répulsion entre électrons soit réduite au minimum. Penney et Sutherland estiment que la forme des molécules de l'eau oxygénée répond à la condition du minimum de répulsion pouvant se manifester entre les paires d'électrons $2p$ non partagées de l'oxygène. Les atomes de petites dimensions, pour former des molécules, doivent se rapprocher les uns des autres à des distances tellement courtes que les forces répulsives y sont nettement marquées; c'est la raison de la faible valeur de l'énergie de liaison des molécules de fluor.

Le calcul des énergies de liaison des molécules complexes représente une des tâches les plus ardues du fait que l'énergie de liaison n'est pas une grandeur additive. L'énergie d'une liaison donnée se trouve modifiée en fonction de la nature de son « entourage ». Pour pouvoir tenir compte du facteur « entourage », V. Tatevski subdivisa ces liaisons entre les atomes de carbone des hydrocarbures paraffiniques C_nH_{2n+2} en dix types différant entre eux selon leurs entourages. Les calculs qu'il effectua alors lui permirent d'arriver à des valeurs des énergies de liaison beaucoup plus exactes.

2. Les états de valence

Les conceptions électroniques jouèrent un rôle de premier plan dans le développement de la *théorie de la valence* et le premier succès enregistré fut la démonstration de l'existence d'une relation directe entre la valence d'un atome et le nombre de ses électrons célibataires.

Les principaux résultats de la théorie de la valence peuvent être présentés sous forme de quelques affirmations fort simples formulées par Coulson. La valeur numérique de la valence est déter-

minée par le nombre d'électrons célibataires. Les atomes possédant 1, 2 ou 3 électrons *p* sont caractérisés par les valences 1, 2 et 3 et les liaisons établies par ces atomes forment entre elles un angle de 90°. Dans les atomes des éléments des groupes V, VI et VII, une saturation des valences entraîne le remplissage de la couche électronique périphérique qui, complétée à huit électrons, est appelée *octet*. Les liaisons s'établissent précisément par appariement d'électrons, de sorte que la charge électronique est concentrée dans la région même de la liaison. Toute excitation des électrons peut provoquer le saut d'un électron sur une orbitale atomique supérieure, ce qui a pour effet d'accroître le nombre d'électrons célibataires; de ce fait, la valence de l'atome augmente de deux unités. En règle générale, ces transitions électroniques se réalisent au sein d'une même couche électronique (par exemple, transitions $s \rightarrow p$ ou $p \rightarrow d$). Les passages d'une couche à l'autre (donc les transitions s'accompagnant d'une variation du nombre quantique principal) sont extrêmement rares puisqu'ils exigent une importante dépense d'énergie.

De différents états ioniques d'une molécule sont déterminés par deux phénomènes distincts: l'ionisation qui exige une certaine dépense d'énergie et l'établissement de nouvelles liaisons chimiques. Ce dernier processus fournit une compensation partielle de la dépense d'énergie exigée par l'ionisation. Une autre contribution à l'énergie provient de l'interaction coulombienne entre les ions. Lorsqu'on procède aux calculs énergétiques en posant que les états de liaison ionique et covalent sont distincts, on devra considérer également leur « superposition » et calculer l'« énergie de résonance » correspondante. Il apparaît alors que l'énergie dépensée pour assurer l'ionisation est largement compensée par l'énergie dégagée par interaction des ions formant la molécule.

Lorsque l'énergie d'ionisation est très importante, on sera en droit de supposer que l'existence de l'ion correspondant est peu probable. C'est ainsi que la formation d'un ion He^{2+} exige une dépense d'énergie de 564 kcal/atome-g. Cette énergie est tellement importante qu'il est inutile de rechercher des composés pouvant comporter cet ion.

L'argon possède une carapace électronique qui ne renferme que des électrons appariés $3s^2 3p^6$. Si on arrivait à exciter ces électrons et assurer une transition $3p \rightarrow 3d$, l'argon pourrait assumer les valences 2, 4 ou 6. Cependant, la quantité d'énergie qu'exige une telle excitation est tellement grande (14 eV) que la formation ultérieure de liaisons chimiques ne saurait la compenser et on ne connaît pas de composés où se réalisent ces états de valence de l'argon. Les mêmes considérations sont appliquées lorsqu'on envisage les possibilités d'existence d'un atome d'oxygène tétravalent. Un tel atome pourrait apparaître si la paire d'électrons $2s^2$ se trouvait partagée et si l'un des électrons était promu sur l'orbitale $3s$; la structure électronique de l'atome serait alors: $1s^2 2s 2p^2 2p 2p 3s$.

La formation d'un tel atome exigerait la dépense de 273 kcal/atome-g et son existence est donc peu vraisemblable. En effet, une étude des composés au sein desquels on pensait pouvoir trouver l'oxygène tétravalent, ne put déceler aucune trace de sa présence (Gantmacher, Volkenstein, Syrkine); un des composés étudié $(C_2H_5)_2OHBr$ présente un caractère ionique:

$$\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O-H\right)^+ Br^-$$

Lorsqu'on cherche à évaluer les différents états qu'un atome pourrait assumer, il importe de tenir compte de la règle de Hund, selon laquelle l'état qui comporte le maximum d'électrons célibataires est celui qui correspond à l'énergie minimale et est donc l'état préféré. C'est la raison pour laquelle il est plus difficile d'arracher à un atome d'oxygène un électron $2p$ célibataire que de partager en deux une paire $2p^2$ et d'enlever ensuite un de ces électrons. Dans le premier des cas envisagés, la structure électronique de l'ion O^+ sera: $1s^22s^22p^22p$, ne comportant qu'un seul électron célibataire, et dans le second cas, la structure de l'ion comportera trois électrons célibataires: $1s^22s^22p2p2p$. Cette deuxième structure est notablement plus avantageuse.

L'état tétravalent du carbone est déterminé par la transition électronique $2s \rightarrow 2p$. Pour la même raison le mercure possède une valence égale à deux ($6s \rightarrow 6p$), et le phosphore une valence égale à cinq ($3s \rightarrow 3d$). Pour les éléments de la troisième période, la présence d'orbitales *d* offre de nouvelles possibilités. C'est ainsi que dans l'atome de soufre on peut exciter deux électrons ($3s3p \rightarrow \rightarrow 3d^2$) et de ce fait le soufre peut former un composé tel que SF_6, dans lequel l'atome de soufre est en état de valence [Ne] $3s3p3p3p3d3d$.

La possibilité d'une transition $3s^2 \rightarrow 3s4s$ peut être décelée dans l'atome de manganèse à l'aide de la méthode de la résonance paramagnétique électronique *). La structure hyperfine du spectre de R.P.E. est due aux interactions de moments magnétiques du noyau et de l'électron. Le moment magnétique du noyau, qui est orienté dans le sens du champ, renforce le champ extérieur, de sorte que la résonance s'observe pour un champ extérieur plus faible que le champ efficace. Le nombre de raies de la structure hyperfine du spectre de R.P.E. se trouve déterminé par le nombre d'orientations du spin nucléaire.

L'atome d'hydrogène ne comporte qu'un noyau et un seul électron; le moment magnétique du noyau peut s'orienter soit dans le sens du champ extérieur, soit dans le sens opposé, de sorte que l'on observera deux pointes d'absorption de l'électron.

---

*) Blumenfeld L. Les applications de la résonance paramagnétique électronique en chimie. Ed. Ac. des Sci. U.R.S.S., Novossibirsk, 1962 (en russe).

Dans l'ion manganèse le noyau est doué d'un spin 5/2 et le nombre d'orientations par rapport au champ est donc $2 \cdot 5/2 + 1 = 6$, et en effet on observe six raies dans le spectre de R.P.E. de cet ion. Mais la structure électronique de l'ion manganèse ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) montre qu'à l'état fondamental seuls les électrons *d* sont célibataires, tandis que les électrons *p* sont caractérisés par une fonction d'onde qui s'annule au site du noyau. Cela signifie qu'il ne peut y avoir d'interaction entre les moments magnétiques du noyau et ceux des électrons *p*. La structure fine du spectre de R.P.E. fait ressortir le rôle important de l'état $3s3d^5 4s$.

Les éléments dont une couche électronique est incomplète trouvent de nombreuses applications en catalyse grâce à leur aptitude à avoir des valences différentes; les liaisons chimiques font intervenir non seulement les électrons périphériques, mais également les électrons profonds.

A l'étape maintenant révolue du développement de la théorie de la valence, on définissait la valence uniquement par le nombre d'électrons célibataires dans les atomes. Cependant, la liaison chimique entre atomes peut être réalisée de différentes manières, et il devient donc nécessaire d'adopter une définition plus générale de la notion de valence. Les liaisons du type donneur-accepteur s'établissent lorsqu'un des atomes réagissants possède une paire « toute prête » d'électrons *s* et *p* et l'autre a des orbitales *s* et *p* vacantes.

Si un des atomes est doté d'une paire d'électrons *d* non partagée et l'autre d'une orbitale *p* vacante, il peut se former une liaison dite dative, consistant en un passage des électrons *d* sur l'orbitale *p*. Cela se produit notamment lors de la formation de molécules diatomiques de cuivre, d'argent et d'or, et ceci explique pourquoi ces molécules sont plus stables que les molécules de potassium, de rubidium et de césium dans lesquelles les liaisons σ sont réalisées par des orbitales *s*.

La molécule de trisilylamine $N(SiH_3)_3$ est dotée d'une curieuse structure déterminée par les liaisons π datives. Les atomes de silicium comportent chacun une orbitale *d* vacante, et on trouve donc dans la molécule trois orbitales *d* non remplies. L'atome d'azote possède une paire d'électrons non partagée et ce sont ces électrons qui doivent remplir les trois orbitales vacantes des atomes de silicium. Chacune des liaisons entre l'atome d'azote et les trois atomes de silicium renferme une liaison σ et un tiers d'une liaison π dative.

Dans ce qui suit nous verrons des exemples de réalisation d'orbitales pluricentriques et nous examinerons l'influence qu'exerce l'hybridation des orbitales. D'après I. Syrkine, une définition de la valence doit tenir compte de toutes les « alternatives » de l'état de valence d'un atome donné, autres que celle correspondant au nombre d'électrons célibataires.

C. Coulson, considérant les structures électroniques des élé-

ments des différents groupes du système périodique, remarque que les atomes des éléments du groupe I, qui ont la couche électronique périphérique du type *ns* (1*s* — H, 2*s* — Li, 3*s* — Na, etc.), céderaient volontiers leur unique électron de valence à un nombre aussi grand que possible de voisins immédiats. Ce comportement explique la formation des structures à caractère métallique. D'autre part, tout atome cherche à posséder à sa périphérie un octet électronique *). Ces deux tendances se manifestent dans le cas des atomes des groupes II et III. Les atomes des éléments du groupe II, ceux de béryllium par exemple, se comportent comme des éléments divalents du fait que la structure électronique $2s^2$ se transforme en structure *sp* par excitation des atomes. L'oxyde de béryllium BeO présente alors une liaison chimique du type molécule d'éthylène (liaison σ plus liaison π). Dans les molécules de nombreux corps composés, les orbitales *s* et *p* sont probablement hybridées. Les nuages hybrides sont dirigés le long d'une droite réunissant les centres des atomes des molécules triatomiques (Cl—Hg—Cl par exemple) et le centre du nuage électronique hybride ne coïncide pas avec le centre de l'atome métallique. Dans ce dernier cas la configuration de l'orbitale hybride reflète le caractère polaire de la liaison (Coulson).

Nous retrouvons des particularités analogues dans le cas des éléments du groupe III, puisque les atomes ayant une structure électronique s^2p devraient être monovalents. En réalité, ils sont trivalents, ce qui doit être attribué à leur excitation et au passage d'un électron de l'orbitale *s* sur une orbitale $p: s^2p \rightarrow sp^2$.

Les atomes des groupes II et III manifestent également une tendance à posséder un octet électronique. La couche électronique périphérique des atomes de ces éléments comporte des places vacantes qui peuvent être occupées dans des conditions convenables. Coulson estime que les atomes auxquels il manque des électrons peuvent combler les lacunes lorsqu'ils forment des composés ioniques (dans les composés solides le béryllium est tétravalent) ou des complexes (dans le complexe BeF_4^{2-} l'atome de béryllium possède quatre orbitales tétraédriques fortement polarisées). Dans les corps composés des éléments du groupe III, les atomes possèdent six électrons périphériques. La tendance à compléter la couche externe à l'octet se manifeste dans le fait que l'atome central des molécules (BF_3 par exemple) entre en interaction avec

*) E. Robinson et R. Gillespie, en analysant la règle de l'octet, font remarquer que cette règle se trouve en défaut lorsqu'il s'agit de composés formés par des éléments de la troisième période et des éléments aussi électronégatifs que le sont l'oxygène et le fluor. On obtient de meilleurs résultats en appliquant la règle du dodectet (couche à 12 électrons stable). Ces auteurs estiment que le nombre d'électrons de valence est fonction de la position qu'occupe l'élément considéré dans le système périodique de Mendéléev; en progressant le long d'une période, ce nombre doit diminuer avec le numéro atomique de l'élément, et en allant le long d'une colonne, il doit augmenter à mesure que le numéro atomique croît (XXe Congrès international de Chimie théorique et appliquée. Moscou, 1965).

les électrons π de l'atome d'halogène. Coulson affirme que les électrons des liaisons π sont attirés vers l'atome d'halogène, l'électronégativité effective de l'atome de bore s'en trouve accrue et ceci facilite l'établissement de liaisons par les orbitales π vacantes. Cependant, ce type de liaison ne se forme pas dans le cas où le partenaire est l'hydrogène (ses atomes ne possèdent qu'un seul électron), c'est la raison pour laquelle la molécule BH_3 n'existe pas. Le méthyle se comporte comme un donneur d'électrons et de ce fait la molécule de triméthylbore $(CH_3)_3B$ existe effectivement. Il est particulièrement intéressant de remarquer que l'on connaît le complexe BH_3CO, lequel se caractérise par une structure tétraédrique. Dans ce complexe le groupe CO possède une paire d'électrons non partagée, cette paire est utilisée pour remplir l'orbitale tétraédrique vacante de l'atome de bore. Un octet peut être complété également dans le cas où les électrons π s'unissent ; c'est ce qui se produit dans la molécule de borazole $B_3N_3H_6$, qui a une configuration analogue à celle de la molécule de benzène ; les atomes de bore et d'azote alternent dans le noyau hexagonal du borazole.

Les configurations déficitaires en électrons sont caractérisées par des liaisons en pont, qui sont des liaisons où un des atomes sert à relier entre eux les atomes voisins ; un exemple typique est le diborane :

H   H   H
  B   B
H   H   H

On suppose qu'il existe dans ce cas des liaisons à trois centres comportant un atome d'hydrogène et deux atomes de bore reliés entre eux par les orbitales hybrides du bore et l'orbitale *s* de l'hydrogène. Pour former les liaisons entre les atomes de bore (représentées en pointillé) on ne dispose que de quatre électrons ; ces électrons se répartissent entre les quatre liaisons de telle sorte que le nuage électronique de chaque paire englobe deux atomes de bore et un atome d'hydrogène (les trois centres de la liaison). On retrouve une configuration analogue dans les hydrures d'aluminium. Au point de vue de la théorie des configurations, réalisées par les liaisons en pont, sont particulièrement intéressants les composés du type $Al_2(CH_3)_6$; on ne saurait affirmer que le problème de leur structure électronique soit entièrement résolu. On admet, par exemple, que dans la molécule $Al_2(CH_3)_6$ les groupes CH_3 sont « immergés » dans le nuage électronique de la liaison double établie entre les atomes métalliques ; cependant, une interprétation plus vraisemblable est celle qui considère que ce sont les groupes CH_3 qui servent de ponts entre les atomes d'aluminium (Cartmall et Fauls, Coulson). Les orbitales moléculaires sont réalisées à partir des orbitales hybrides sp^3 communes aux atomes d'aluminium *) et de carbone. Chacune des orbitales molécu-

*) L'atome d'aluminium possède trois électrons de valence (s^2p). Les orbitales hybrides formées par excitation d'un électron *s* ont la formule sp^2. Lorsque l'aluminium gagne un électron d'un autre atome, il peut passer à l'état sp^3.

laires englobe deux atomes d'aluminium et un atome de carbone (voir fig. 66, *a*). L'angle formé par les axes des nuages électroniques doit être un angle aigu, car c'est ainsi que l'on atteint le plus grand recouvrement (fig. 66, *b*). On obtient ainsi une liaison dont les trois centres (Al, C, Al) sont réunis entre eux par le nuage de deux électrons.

La molécule de chlorure d'aluminium qui est un dimère peut être également envisagée comme une molécule à liaison en pont :

$$\begin{matrix} Cl & & Cl & & Cl \\ & Al & & Al & \\ Cl & & Cl & & Cl \end{matrix}$$

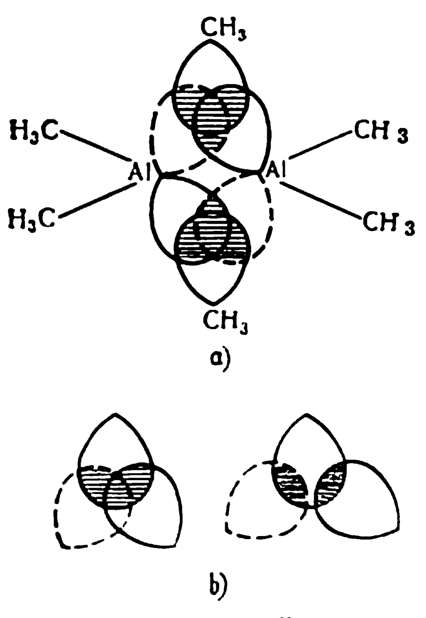


Fig. 66. Structure électronique de la molécule $Al_2(CH_3)_6$

A. Chilov et ses collaborateurs purent démontrer par étude de la résonance paramagnétique électronique que le catalyseur, accélérant la polymérisation de l'éthylène et qui présente un mélange d'alcoylates d'aluminium et de chlorures de titane tri et tétravalent, renferme un composé dans lequel la liaison entre atomes de titane et d'aluminium est assurée par des ponts :

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & H & & R \\ & Ti & & Al & \\ C_2H_5 & & H & & R \end{matrix}$$

de sorte que les quatre liaisons marquées en pointillé ne consomment que quatre électrons.

Au groupe des configurations à déficit d'électrons appartiennent également les composés « sandwich » formés par combinaison de métaux avec les hydrocarbures cycliques. On peut donc affirmer que les molécules de corps caractérisés par un déficit d'électrons comportent toujours un atome métallique possédant des orbitales libres et un autre atome qui ne possède pas de paire d'électrons non partagée. Les électrons assurant la liaison passent alors sur les orbitales vacantes. L'énergie des liaisons en pont est plus petite que l'énergie d'une liaison chimique ordinaire. Par exemple, dans le composé $Al_2(CH_3)_6$ la liaison Al ...C, qui est la liaison en pont, est plus longue que la liaison entre les atomes Al et C figurant dans le groupe terminal. Les distances séparant les atomes métalliques sont en général peu différentes de celles que l'on observe dans les molécules diatomiques de ces mêmes métaux. Il va de soi que lorsqu'il s'agit d'orbites à trois centres de gravité les distances interatomiques jouent un rôle important et plus ces distances sont courtes, plus la formation d'une telle orbite est probable. L'angle formé par les atomes Me...C...Me est généralement inférieur à 90°. Les liaisons à déficit d'électrons peuvent être plus ou moins polaires; dans le diborane ces liaisons sont covalentes, tandis

que dans le dimère du phényle de lithium $Li_2(C_6H_5)_2$, elles sont fortement polaires. La liaison B...H est formée par deux atomes d'égale électronégativité (voisine de 2,0), tandis que la liaison Li...C réunit des atomes d'électronégativité fort différente (0,95 et 2,5); on peut s'attendre à ce que dans le second cas la liaison soit fortement polaire.

3. Du caractère covalent ou ionique des liaisons chimiques

Les données purement énergétiques permettent d'obtenir une idée approximative du mode de répartition de la densité électronique dans les molécules simples (H_2, Cl_2, HF, CsF, etc.). Le raisonnement se réduit alors à évaluer l'énergie de liaison d'une molécule en posant, d'une part, qu'elle est *purement ionique* (ou *hétéropolaire*) et, d'autre part, qu'elle est *purement covalente* (ou *homopolaire*). Peut-on, par exemple, supposer que la molécule H_2 renferme les ions H^+ et H^-? Un calcul approché montre que le transfert d'un électron d'un atome d'hydrogène vers l'autre exigerait une dépense d'énergie égale à 295 kcal/mole. Les ions ainsi obtenus s'attireraient mutuellement jusqu'à ce qu'ils se trouvent à une distance d'équilibre et ce faisant ils libéreraient de l'énergie (énergie d'interaction électrostatique). Cependant, la quantité d'énergie ainsi libérée est notablement inférieure à l'énergie qui aurait été initialement dépensée, de sorte que l'on ne saurait compenser l'autre. Il n'y a donc aucune raison de supposer que la liaison soit ionique dans une molécule d'hydrogène. Pour analyser le cas de la molécule de chlore, nous utiliserons les données ci-dessous (Pauling). Pour arracher un électron à l'atome de chlore, il faut dépenser 299 kcal/mole. La fixation de cet électron sur le second atome de chlore s'accompagne d'un dégagement d'énergie. L'affinité électronique du chlore est de 93 kcal. La différence de ces deux énergies vaut donc 299 — 93 = 206 kcal/mole, et représente l'énergie dépensée pour former les ions Cl^+ et Cl^-. La distance interionique d'équilibre de ces particules est voisine de 2 Å. Calculons l'énergie libérée lorsque ces ions se rapprochent l'un de l'autre; elle vaut $\frac{e^2}{R^2}$ et représente donc 166 kcal. Le bilan énergétique est donc 206 — 166 = = 40 kcal/mole. L'énergie de liaison covalente déterminée expérimentalement est de 55 kcal/mole, quantité d'énergie qui est non pas absorbée, mais dégagée lors de la formation de la molécule de chlore. Nous voyons ainsi que la structure ionique serait de 95 kcal/mole moins stable que la structure covalente, ce qui nous conduit à poser que les ions Cl^+ et Cl^- n'existent pas dans la molécule de chlore.

Si on effectue des calculs analogues pour la molécule HF, on constatera que la différence d'énergie entre structure ionique et structure covalente est plus négligeable. Pauling estime de ce fait que la liaison dans la molécule HF est ionique à plus de 50 %.

Dans les chlorures des métaux alcalins les liaisons sont de caractère ionique. Pour évaluer le mode de répartition de la densité électronique ou, selon la terminologie de Pauling, pour évaluer le pourcentage de la liaison ionique, il suffit de comparer les moments dipolaires des molécules avec la valeur du produit de la charge électronique (e) par la distance internucléaire (R). Si la liaison était purement ionique, ces deux valeurs seraient égales. En toute rigueur, dans ce calcul on doit tenir compte de la polarisation des ions mais lorsqu'il s'agit d'une simple évaluation, on peut négliger la correction due à la polarisation. Le *Tableau 14* qui suit donne les résultats des calculs effectués par Pauling. Sur la base des résultats obtenus, Pauling conclut que dans la molécule HCl le pourcentage ionique ne représente que 17 $\left(\frac{1,03}{6,07}\cdot 100 \cong 17\right)$, dans HBr il est de 11 et dans HI de 5. On dispose de données moins nombreuses pour le fluorure d'hydrogène HF, mais une estimation approchée permet de fixer le taux de liaison ionique à 60 %. Dans la molécule d'ammoniac, le caractère ionique de chacune des liaisons H—N est évalué à 20 % ; dans l'iodure de lithium, le pourcentage ionique est de 43, dans le chlorure de sodium il est évalué à 95, et dans le fluorure de césium à 100.

Tableau 14

Corps composé	$eR\cdot 10^{18}$ (U.E.S.)	$\mu\cdot 10^{18}$ moment dipolaire (U.E.S.)
HCl	6,07	1,03
HBr	6,82	0,78
HI	7,74	0,38

Dans le cas des halogénures d'argent le caractère ionique est évalué à 70 % pour AgF, 30 % pour AgCl, 23 % pour AgBr, 11 % pour AgI.

Les métaux alcalins ainsi que le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum forment avec la majorité des éléments non métalliques des liaisons ioniques. Le béryllium manifeste une tendance à former des liaisons covalentes; dans le fluorure de béryllium le pourcentage ionique est de 79, dans l'oxyde de béryllium il est de 63 et dans l'iodure de béryllium de 22.

Cette tendance est parfaitement marquée chez les éléments du groupe III. Le caractère ionique de la liaison du bore avec le fluor est de 63 %, avec l'oxygène de 44 %, avec le chlore de 22 %. L'aluminium se comporte de même.

Parmi les éléments du groupe IV le carbone forme avec le fluor une liaison assez fortement ionique (à 44 %). Dans ses combinaisons

avec les autres éléments, le carbone forme des liaisons à caractère covalent à peu près total.

Le taux de caractère ionique des liaisons Si—F est plus important du fait du caractère plus métallique du silicium et représente 70 %, le caractère ionique de la liaison Si—O est évalué à 50 %.

Les halogènes forment des liaisons essentiellement covalentes, à l'exception du fluor dont les liaisons sont fortement ioniques. L'oxygène dont les atomes cherchent à gagner des électrons, dans ses combinaisons avec les métaux, forme des liaisons essentiellement ioniques. Le type de liaison chimique prévalant dans un composé donné exerce une influence notable sur le type du réseau cristallin qu'il forme et sur nombre de ses propriétés parmi les plus importantes. Par exemple, les liaisons fortement ioniques que l'on trouve dans nombre de sels (chlorure de sodium, fluorure de calcium) ou dans les oxydes de métaux typiques (oxyde de calcium) font apparaître un réseau cristallin ionique. Les corps à réseau ionique se caractérisent par des points de fusion et d'ébullition élevés, sont peu volatils, leurs solutions aqueuses sont souvent des électrolytes, tandis que leur solubilité dans les solvants non polaires est faible.

Les liaisons covalentes se rencontrent dans les molécules H_2, CH_4, Cl_2 ; dans les conditions ambiantes ces corps se trouvent à l'état de gaz ou de liquide volatils et aux basses températures forment des cristaux à réseaux moléculaires. Dans le cas où tous les atomes formant le corps cristallisé sont reliés entre eux par des liaisons covalentes, comme c'est le cas notamment du diamant dont tous les atomes sont reliés entre eux par de fortes liaisons covalentes (orbitale hybride sp^3), on obtient un réseau atomique. Les réseaux atomiques analogues à celui du diamant se caractérisent par une grande dureté, sont pratiquement insolubles dans les solvants, ne sont pas conducteurs de l'électricité et sont très peu volatils. A part le diamant, on trouve ce type de réseau dans les carbures (carbures de bore et de silicium). Une mise en commun de tous ou d'une partie des électrons de valence fait apparaître des propriétés qui sont caractéristiques de l'état métallique (nous les examinerons plus en détail dans ce qui suit).

Lorsqu'il s'agit de déterminer le caractère des liaisons chimiques, une aide précieuse nous est fournie par l'analyse aux rayons X ; en effet, comme les rayons X sont diffusés par les électrons, les diagrammes aux rayons X permettent de juger de la répartition de la densité électronique entre les particules dans les molécules ou dans les cristaux (procédé d'analyse de Fourier). Sans entrer dans les détails de ce procédé fort complexe, nous nous contenterons de constater que, connaissant la répartition de la densité électronique, on peut se faire une idée du caractère réel de la liaison et de juger à quel point elle se distingue des cas limites que l'on désigne par les termes de liaison ionique pure ou de liaison covalente pure. Dans le cas d'une liaison ionique, la répartition de la densité électronique est telle que chacun des ions se trouve entouré par son « propre » nuage électronique, sans

que l'on observe de recouvrement des différents nuages; la liaison covalente, elle, se caractérise précisément par un recouvrement plus ou moins important de nuages électroniques des atomes constituants. Lorsque la liaison n'est assurée que par des forces de Van der Waals, la densité électronique dans l'espace interatomique tend vers zéro, et cet espace est notablement plus étendu que dans le cas des liaisons ioniques.

La liaison métallique est assurée par un nuage électronique commun, englobant la carcasse atomique.

4. La notion de polarisation en chimie minérale

Une description qualitative de la polarisation basée sur la considération des effets que provoque un déplacement de la densité électronique dans une molécule reçut de nombreuses applications en chimie et suscita de nombreuses recherches, celle de B. Nekrassov, par exemple.

La déformabilité de l'enveloppe électronique d'un atome ainsi que l'aptitude d'un ion donné de provoquer la déformation du nuage électronique d'un ion voisin dépendent de la nature de l'ion considéré. A mesure que croît la charge positive d'un ion, la déformabilité de son nuage électronique diminue; la déformabilité de l'ion oxygène est plus importante que la déformabilité des cations aluminium ou silicium. Une augmentation du degré de déformabilité est due à l'accroissement du nombre de couches électroniques des ions, l'élévation du rayon ionique, l'apparition de couches électroniques incomplètes ou à 18 électrons; par contre, un ion de faible rayon ionique et portant une forte charge positive ou possédant une configuration électronique des gaz inertes ne se laisse que faiblement déformer.

Lorsqu'un ion donné peut provoquer une déformation importante du nuage électronique d'un de ses voisins dans la molécule, on dit que cet ion possède un pouvoir polarisant. Ce sont les cations de petites dimensions, portant une forte charge positive et possédant une couche électronique incomplète ou à 18 électrons, qui se caractérisent par le plus haut pouvoir polarisant (fer, manganèse, zinc à l'état d'ions divalents). Le pouvoir polarisant des anions est généralement faible; au cas où le cation voisin serait déformable (cation à faible charge et ayant une couche à 18 électrons), les deux ions, cation et anion, se polarisent mutuellement.

La polarisation mutuelle peut être à tel point importante que le réseau cristallin du corps composé et la coordinence de l'ion s'en trouveront modifiés. Un renforcement de la polarisation mutuelle des ions détermine, par exemple, la diminution de la coordinence dans la série de composés binaires pour lesquels une réduction de la distance interionique provoque la transformation du réseau du type chloru-

re de sodium en réseau du type sulfure de zinc (blende) et enfin en réseau moléculaire. C'est ainsi que l'iodure d'argent cristallise, du fait de la polarisation mutuelle des ions argent et iode, dans un réseau de type sulfure de zinc (blende) de coordinence quatre, tandis que tous les autres halogénures d'argent cristallisent dans un réseau de sel gemme (coordinence six).

Dans la série des halogénures c'est l'iode qui se caractérise par la plus grande déformabilité de l'anion et de ce fait la stabilité des iodures lors d'une élévation de température est la plus faible; en effet, l'ion iode cède aisément son électron au cation et le sel se décompose d'autant plus facilement que le pouvoir polarisant du cation est plus prononcé; sont particulièrement instables les iodures de plomb tétravalent, tandis que l'iodure de lithium est relativement stable.

Les petites dimensions et le fort pouvoir polarisant de l'ion H^+ permettent d'expliquer la faible stabilité de certains acides et le fait que le pouvoir oxydant des acides soit plus grand que celui des sels.

L'ion hydrogène arrive à pénétrer dans les nuages électroniques de certains anions, tels les anions chlore et oxygène O^{2-}. De ce fait la déformation du nuage électronique de l'anion est plus petite qu'elle ne serait si l'ion hydrogène se trouvait en dehors du nuage. Lorsque l'ion oxygène faisant partie d'un acide faible, tels les acides carbonique ou sulfureux, gagne un ion H^+, la déformation de l'ion oxygène considéré et la stabilité de l'anion tout entier se trouvent réduites. Au cas où deux ions H^+ se trouveraient enrobés dans le nuage électronique de l'ion oxygène, il peut se produire un détachement d'une molécule d'eau. C'est la raison pour laquelle les acides sulfureux, carbonique et nitreux ne peuvent exister à l'état pur, tandis que les acides dont l'atome central porte une charge plus forte sont suffisamment stables (cas de l'acide sulfurique). Une réduction de la stabilité de l'anion d'un acide par les ions H^+ s'accompagne d'un accroissement du pouvoir oxydant de l'acide, qui est plus grand que celui de ses sels. Un ion de faible pouvoir polarisant ne peut que s'associer des molécules d'eau. Si la polarisation induite par un cation est suffisamment importante, une ou plusieurs molécules d'eau parmi celles qui se sont attachées à l'ion perdent chacune un ion hydrogène et l'hydrolyse du sel d'une base faible conduit à la formation d'un hydroxyde ou d'un sel basique. En qualité d'exemple on pourrait citer le chlorure de sodium ou le nitrate de potassium pour lesquels le processus s'arrête au stade de l'hydratation, les sels d'aluminium fournissent dans les mêmes conditions des sels basiques, tandis que le tétrachlorure de titane, lui, se transforme par hydrolyse en hydroxyde du fait du grand pouvoir polarisant des ions titane tétravalent. A la limite on peut obtenir ainsi un corps composé formé par un ion positif et l'oxygène, comme cela se produit notamment lors de la formation d'acides à partir d'anhydrides d'halogène. Si le pouvoir polarisant fort est dû à une particule à charge négative (cas de l'hydrolyse du sel d'un acide faible), un ion OH^- se détache des molécules d'eau hydratantes et à la limite on obtient une molécule d'acide fai-

ble. Des effets analogues sont à la base de la formation de groupes du type uranyle par des cations fortement chargés.

La prise en considération des différents effets apparaissant du fait de la polarisation permit d'élaborer les principes généraux d'une théorie de la couleur des composés inorganiques. En disant qu'un corps possède une couleur, on sous-entend qu'il sélectionne du flux de lumière visible certaines longueurs d'onde qu'il absorbe, de sorte que la lumière réfléchie et diffusée par sa surface a une composition spectrale différente de celle de la lumière incidente.

Les longueurs d'onde correspondant au spectre visible sont comprises entre 4000 et 7800 Å, de sorte que l'énergie des quanta correspondants est assez faible. L'absorption de la lumière visible par un corps se traduit par des transitions électroniques entre niveaux énergétiques voisins; si la différence d'énergie de deux niveaux voisins est importante, c.-à-d. si la valeur de ΔE est plus grande que la valeur du quantum de lumière $h\lambda$, ces quanta ne pourront pas être absorbés par le corps considéré. Les molécules d'hydrogène, d'oxygène, etc., ne peuvent absorber que des quanta correspondant aux courtes longueurs d'onde et n'apparaîtraient colorées que si notre œil était capable d'enregistrer ces radiations de faible longueur d'onde. Dans les molécules composées d'atomes multiélectroniques (l'iode par exemple), les niveaux énergétiques sont disposés plus près les uns des autres, aussi en lumière visible paraissent-ils colorés. La couleur des molécules comportant plusieurs atomes, par exemple la couleur des sels, dépend de nombreux facteurs dont l'un des plus importants est l'action polarisante. Considérons un sel simple ne comportant qu'un cation (cuivre) et un anion (fluor). Le fluorure de cuivre est incolore. Substituons à l'anion fluor un anion chlore, un anion brome, puis un anion iode:

$$CuF_2 \longrightarrow CuCl_2 \longrightarrow CuBr_2 \longrightarrow CuI_2$$

A pouvoir polarisant constant du cation, la déformabilité des couches électroniques des anions va croissant du fluor à l'iode, et parallèlement on observe une coloration de plus en plus marquée du sel (le chlorure de cuivre est de couleur marron, le bromure et l'iodure sont d'une couleur sombre).

Les cations de valence élevée polarisent fortement les anions qui leur sont associés. De ce fait les anions chromates, dichromates, manganates, permanganates possèdent une coloration intense. La couleur des ions chromates varie selon l'espèce du cation associé. En passant du chromate de potassium au chromate d'argent, la couleur vire du jaune au rouge foncé.

Les couches électroniques à 18 électrons ont un pouvoir polarisant plus fort que les couches à 8 électrons. La couleur d'un anion donné devient d'autant plus intense que la charge du cation est plus grande. Pour la série des éléments: titane-vanadium-chrome-manganèse, la coloration des oxydes supérieurs varie de l'incolore (titane) au rouge marron (V_2O_5), au rouge foncé (CO_3) et au vert foncé (Mn_2O_7).

Le degré de déformabilité de l'anion joue également un rôle important. Le degré de déformabilité de l'ion OH^- est plus faible que celui de l'ion O^{2-} et, en conséquence, les hydroxydes sont souvent plus faiblement colorés (à moins qu'ils ne soient incolores) que les oxydes; ainsi l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ est incolore, tandis que l'oxyde FeO est d'une couleur sombre. Pour une raison analogue, nombre de sulfures possèdent une coloration intense due à ce que l'ion S^{2-} est facilement déformable.

L'iodure de plomb fournit un bel exemple de l'influence réciproque des ions. En solution l'ion Pb^{2+} et l'ion I^- sont incolores, aussi la solution d'iodure de plomb est-elle incolore; cependant, par précipitation de PbI_2 on voit apparaître de jolis cristaux jaune d'or:

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftarrows PbI_2$$

En solution les ions métalliques sont entourés de molécules d'eau; le champ électrique des ions polarise les molécules d'eau et c'est l'une des raisons pour laquelle les ions hydratés apparaissent colorés (les ions cuivre par exemple). Si on remplace les molécules d'eau qui sont peu déformables par des molécules d'amines ou d'ammoniac qui sont plus facilement polarisables, on observe un renforcement de la coloration, les solutions ammoniacales d'ions cuivre sont d'un bleu intense.

La détermination précise de la répartition de la densité électronique au voisinage d'un atome donné d une molécule complexe, ainsi que de l'état de la polarisation, se heurte à des difficultés pratiquement insurmontables aussi bien en chimie minérale que dans la chimie des composés du carbone.

Les différents procédés utilisés pour obtenir des solutions approchées à ces problèmes font appel aux grandeurs caractéristiques de l'atome ou de l'ion, permettant d'estimer la valeur de l'énergie nécessaire pour détacher un électron, ainsi que la valeur de l'énergie libérée lors de la fixation d'un électron par la particule considérée.

Les solutions auxquelles on aboutit par la mise en œuvre de la méthode des orbitales moléculaires, bien que plus élaborées, ne sont elles aussi qu'approchées et représentent un travail des plus ardus. Chaque fois que l'on cherche à appliquer les méthodes de la chimie quantique, on doit commencer par faire le choix d'une formule tenant compte des données chimiques disponibles et la raffiner ensuite par des considérations de mécanique quantique.

Chapitre III

L'HYDROGÈNE, L'EAU, LES SOLUTIONS ET L'EAU OXYGÉNÉE

1. L'hydrogène

La structure de l'atome d'hydrogène est la plus simple qui soit. L'hydrogène ordinaire est composé de molécules formées d'atomes ne comportant qu'un seul proton et qu'un seul électron, l'hydrogène atomique est appelé *protium*. On connaît cependant deux autres isotopes d'hydrogène, l'un appelé *deutérium* dont le noyau est composé d'un proton et d'un neutron (son symbole est D) et l'autre appelé *tritium* (T). Le noyau du tritium renferme deux neutrons et un proton. L'hydrogène ordinaire contient un atome de deutérium pour 5 000 atomes de protium et un atome de tritium pour 10^{18} atomes de protium.

Le tritium *) est un élément radioactif, dont la durée de vie moyenne est de 18 ans environ, et peut être obtenu en faisant agir des neutrons sur un isotope du lithium:

$$^{6}Li + n \longrightarrow {}^{4}He + T$$

L'hydrogène constitue probablement le « matériau de construction » initial qui sert à bâtir tous les autres atomes. Sur notre planète l'hydrogène est un des éléments parmi les plus répandus (17 p. cent atomiques environ).

Bien que la structure de ses atomes soit particulièrement simple, l'hydrogène peut avoir différentes formes dont sept sont connues actuellement. L'hydrogène peut se présenter sous forme d'atomes, d'ions positifs H^+, d'ions négatifs H^-, de molécules H_2, d'ions moléculaires positifs H_2^+ et négatifs H_2^- et même] sous forme d'ions H_3^+. Les formes d'existence stables sont les molécules H_2 et les ions H^+ en solution.

Examinons les propriétés les plus importantes de ces particules. L'hydrogène atomique peut être obtenu par différents procédés.

---

*) Dans les couches supérieures de l'atmosphère les rayons cosmiques donnent naissance à des neutrons qui réagissent avec l'azote:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{12}C + T$$

Cette réaction permet d'expliquer la présence de traces de tritium dans l'atmosphère terrestre.

Un procédé particulièrement commode est celui qui fut proposé par Wood en 1922 et fut ensuite perfectionné par Bonhoeffer et Harteck, consistant à faire passer un courant d'hydrogène à travers une décharge électrique.

On peut également obtenir de l'hydrogène atomique en faisant passer de l'hydrogène ordinaire à travers la flamme d'un arc électrique amorcé entre des électrodes de tungstène. L'activité chimique de l'hydrogène atomique dépasse notablement celle de l'hydrogène moléculaire, ce qui traduit la tendance de l'atome à électron unique gagner un second électron. Cette tendance à former une paire électronique est tellement prononcée que les atomes d'hydrogène établissent des liaisons covalentes avec toutes espèces d'éléments métalliques et non métalliques. L'hydrogène atomique se combine directement au phosphore, au soufre, à l'arsenic et même au mercure avec lequel il forme un hydrure solide instable. A la température ambiante l'hydrogène atomique réduit à l'état métallique les oxydes de cuivre, de plomb, de bismuth et d'argent. Aux basses températures il se combine à l'oxygène pour former de l'eau oxygénée. Les atomes d'hydrogène réagissent avec les corps organiques d'une façon toute particulière: dans certains cas (acide oléique) ils se fixent sur une liaison double, provoquant ainsi une hydruration, tandis que dans d'autres cas, l'hydrogène atomique arrache à la molécule un autre atome d'hydrogène afin de former une molécule H_2. Cette tendance à former des molécules se manifeste d'une façon particulièrement nette dans les recombinaisons des atomes, qui évoluent tellement vite que pratiquement un atome d'hydrogène ne peut exister à l'état libre que pendant une demi-seconde environ. La recombinaison des atomes d'hydrogène est intéressante en ce qu'elle ne peut se produire qu'à condition que l'énergie libérée par collision de deux atomes d'hydrogène soit communiquée à un troisième atome, à une particule quelconque ou à la paroi du récipient qui renferme le gaz. S'il ne se trouve aucun corps matériel auquel la molécule H_2 venant de se former pourrait céder son excédent d'énergie, cette trop grande quantité d'énergie accumulée dans la molécule provoque aussitôt sa dissociation en atomes, revenant ainsi à l'état initial. Lorsque la recombinaison s'effectue au contact d'une paroi solide, cette paroi recueille la chaleur dégagée lors de la recombinaison et s'échauffe fortement (c'est le principe du brûleur atomique de Langmuir). L'hydrogène atomique retient énergiquement son unique électron et, pour le dissocier, il faut dépenser 315 kcal/atome-g. La réaction inverse, c.-à-d. la fixation d'un électron sur l'ion hydrogène, s'accompagne du dégagement d'une grande quantité d'énergie. Le détachement des électrons peut se produire par absorption d'un quantum d'énergie d'une radiation. Le processus inverse dégage une énorme quantité de chaleur et se produit probablement à une échelle grandiose dans les régions du cosmos, où sont localisées d'importantes masses stellaires. La formation de molécules à partir d'atomes s'accompagne du dégagement de 103 kcal/atome-g, aussi n'est-il pas étonnant que la forme d'existence

stable de l'hydrogène soit la molécule H_2 qui est la forme la moins active.

Les noyaux des atomes faisant partie d'une molécule H_2 peuvent avoir des spins orientés dans le même sens ou opposés. Selon l'orientation des spins la molécule peut se trouver en état *ortho* (spins parallèles) ou dans l'état *para* (spins antiparallèles). L'orthohydrogène ne peut se transformer spontanément en parahydrogène, car une telle transformation mettrait en défaut la loi de la conservation du moment cinétique ; cependant, l'état *para* est plus stable et dans les réactions catalytiques on observe la transformation d'une forme dans l'autre. C'est à l'état d'ion hydrure H^- que l'hydrogène existe dans les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, et dans l'électrolyse ignée des hydrures cet ion se décharge à l'anode.

Puisque l'ion hydrure H^- existe, on peut se poser la question de savoir si cet ion ne pourrait jouer le rôle d'anion dans des corps composés plus complexes que ne le sont les hydrures métalliques. G. Wilkinson procéda à l'étude de l'hydrure de carbonyle et de fer $H_2Fe(CO)_4$ et démontra que l'hydrogène y est directement lié à l'atome de fer. Des résultats encore plus concluants ont été obtenus par l'étude des cyanures de cobalt complexes. La réduction d'une solution de cyanure de cobalt (de couleur verte) par un amalgame de sodium fournit un composé de couleur jaune que l'on prit tout d'abord pour un complexe de cobalt monovalent. En fait, ce composé renferme un anion hydrogène et a pour formule $HCo(CN)_5^{3-}$.

Par la méthode de la résonance protonique, Wilkinson réussit à mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogène-métal dans certains composés du rhénium, dans $HRe(OH)(H_2O)_3^-$ par exemple.

L'étude des propriétés des particules élémentaires permit de découvrir l'existence du système instable formé par un positon et un électron. Ce système constitue en somme un nouvel atome (Deutsch, 1951) qui fut dénommé *positonium* (Ps). Le positonium a une très courte durée de vie et au bout de 10^{-7}-10^{-10} s après sa formation, on observe son annihilation et à la place de cet atome on obtient deux quanta. L'intérêt de ce système réside en ce que la durée de vie et les propriétés du positonium dépendent de son entourage chimique, c.-à-d. de la nature des particules qui l'entourent. Aussi l'étude du comportement du positonium pourrait fournir de précieux renseignements relatifs à son entourage, autrement dit, il pourrait être utilisé à des fins de la recherche chimique.

En plus du positonium on connaît d'autres atomes instables, tel le muonium constitué d'un muon positif et d'un électron.

Actuellement, l'utilisation de ces particules pour les études chimiques et physico-chimiques revêt une grande importance et promet de donner naissance à un nouveau procédé d'investigation.

Des déterminations de la probabilité d'apparition du positonium et de la vitesse à laquelle ces atomes instables disparaissent dans leurs collisions avec d'autres particules permettent de tirer des conclusions importantes quant à la polymérisation, à la répartition de la densité

électronique dans différents composés complexes, aux particularités des orbitales électroniques des ions métalliques, aux mécanismes des réactions d'oxydo-réduction, au rôle joué par les phénomènes de diffusion dans la cinétique chimique, etc.

Il est instructif de comparer les propriétés du positonium à celles de l'hydrogène. De même que l'hydrogène, le positonium peut exister sous deux formes *ortho* et *para*; l'orthopositonium est le plus stable et sa durée de vie varie de 10^{-7} s en milieu gazeux à 10^{-9} s en phase condensée. C'est précisément la durée de vie du positonium que l'on mesure lorsqu'on cherche à étudier, par exemple, l'évolution des réactions rapides. Le positonium peut participer à des réactions analogues à celles auxquelles participe l'hydrogène ; ces deux corps réagissent avec le chlore et le fer

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$Ps + Cl_2 = PsCl + Cl$$
$$H + Fe^{3+} = Fe^{2+} + H^+$$
$$Ps + Fe^{3+} = Fe^{2+} + Ps^+ \text{ (positon)}$$

Le positonium se distingue de l'hydrogène par sa plus faible masse, par une plus faible énergie de liaison de sa molécule (4,5 eV pour H_2 et 0,11 eV pour Ps_2) et un plus faible potentiel d'ionisation.

2. L'eau

L'*eau* est une substance particulièrement importante pour l'homme. Imaginons que du monde où nous vivons disparaîtraient les unes après les autres les substances que nous connaissons bien ; l'expérience deviendrait vraiment extraordinaire lorsque ce serait le tour de l'eau de disparaître de notre monde. Ce n'est pas tant l'assèchement des mers et des océans qui aurait produit l'effet le plus important que l'arrêt d'une quantité innombrable de réactions chimiques se déroulant à la surface de la Terre, toute Vie devenant alors impossible.

Les organismes vivants renferment de 50 à 90 % d'eau et cette eau est non pas une substance inerte, mais un milieu participant activement aux métabolismes. Une réduction de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère entraînerait une intensification de l'action des rayons ultraviolets du rayonnement solaire et provoquerait une multitude d'intenses réactions photochimiques ayant pour résultat un changement du caractère chimique de la surface de notre planète. Le monde serait devenu tout autre.

On pourrait tout aussi bien imaginer les conséquences qu'entraînerait la disparition d'autres substances également importantes (la disparition de la silice et des silicates ne donnerait rien de bon non plus), mais pour un grand nombre de ces substances on est en mesure de prévoir comment évoluerait la Vie si elles venaient à disparaître, mais lorsqu'il s'agit de l'eau nous ne pouvons rien dire.

Tout au long de la voie mystérieuse de l'évolution menant des composés et des processus les plus simples aux systèmes autorégulés de la matière vivante, la Nature fait intervenir l'eau dans tous les cycles des transformations chimiques. L'eau est le facteur qui provoque la dissociation des ions, qui participe aux processus assurant la restructuration des molécules, telles les réactions d'hydrolyse ; l'eau prend part aux réactions d'oxydo-réduction ; l'eau forme une couche de protection tout autour des particules accroissant ainsi leur stabilité ; l'eau sert à cimenter les parties constitutives des molécules complexes et grâce aux liaisons hydrogène elle contribue à existence de molécules géantes, leur conférant les configurations qui les rendent aptes à remplir des fonctions chimiques bien déterminées... Il est pratiquement impossible d'énumérer toutes les fonctions qu'assume cette petite molécule qui paraît tellement simple.

Tableau 15

Variétés de molécules d'eau

Formule	Teneur en isotopes dans l'eau naturelle (% molaires)
$^{1}H_2{}^{16}O$	99,73
$^{1}H_2{}^{17}O$	0,04
$^{1}H_2{}^{18}O$	0,2
$^{1}HD^{16}O$	0,03
$^{1}HD^{17}O$	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
$^{1}HD^{18}O$	$5{,}7 \cdot 10$
$D_2{}^{16}O$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$
$D_2{}^{17}O$	$0{,}9 \cdot 10^{-9}$
$D_2{}^{18}O$	$4{,}4 \cdot 10^{-9}$

Cette simplicité de structure de la molécule d'eau est cependant toute relative. En effet, si on tient compte de ce que l'oxygène et l'hydrogène possèdent des isotopes : le deutérium et le tritium pour l'hydrogène, et les isotopes d'oxygène ayant les masses 14, 15, 16, 17 et 18, on voit que l'on doit dénombrer 36 variétés de molécules d'eau ; 9 de ces variétés sont constituées par des isotopes stables et sont répertoriées dans le *Tableau 15*. Nous pouvons constater que l'eau naturelle ne renferme en quantités notables que les molécules $^{1}H_2{}^{17}O$, $^{1}H_2{}^{18}O$ et $^{1}HD^{16}O$; l'eau naturelle peut renfermer également des molécules contenant du tritium, mais la concentration en est extrêmement faible.

Il est d'usage courant de représenter la répartition des électrons dans la molécule d'eau par le schéma $H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$, bien qu'il soit plus correct d'indiquer la position des paires d'électrons non partagées (fig. 67). Les orbitales des paires électroniques non partagées sont orientées dans la direction opposée à celle où se trouvent les protons. Les charges électriques sont arrangées autour du centre de l'atome d'oxygène dans un ordre tétraédrique, le signe (+) y représente une densité électronique faible (les régions où sont situés les protons) et le signe (—) indique une densité électronique élevée (les régions où sont disposées les orbitales des paires non partagées).

A l'état liquide les molécules d'eau sont reliées entre elles par des

liaisons hydrogène. Aux températures voisines de 0 °C, ces liaisons assurent une répartition suffisamment ordonnée des molécules pour que déjà à l'état liquide on puisse y discerner une préfiguration du réseau cristallin où chaque molécule se trouve liée à quatre voisines. Cette structure tétraédrique devient parfaitement nette au cours de la cristallisation et caractérise l'eau à l'état solide. Lors d'une élévation de température, la répartition tétraédrique des molécules se trouve détruite et les molécules se disposent d'une façon plus dense. La distance intermoléculaire dans l'eau liquide est donc plus petite qu'à l'état solide *).

Fig. 67. Structure de la molécule d'eau :
a) disposition des orbites électroniques ; b) forme générale de la molécule

Un grand nombre de particularités de comportement de l'eau se laisse interpréter en tenant compte de l'existence de paires électroniques non partagées et de liaisons hydrogène. La grande activité chimique de l'eau doit être attribuée aux paires électroniques non partagées ; on sait que l'eau réagit avec une multitude de corps, y compris les gaz inertes (en fournissant des hydrates).

Les liaisons hydrogène reliant entre elles les molécules d'eau déterminent les propriétés anormales de l'eau, notamment son état d'agrégation dans les conditions normales. Si nous comparons l'eau au sulfure d'hydrogène ou au séléniure d'hydrogène, nous ne pourrons discerner la raison pour laquelle l'eau est un liquide : l'eau devrait être un gaz possédant une densité plus faible que le sulfure d'hydrogène H_2S. On peut imaginer toutes les conséquences qu'aurait entraîné un comportement normal de l'eau. Nous voyons ainsi que le comportement anormal de l'eau détermine la spécificité de notre planète et tout particulièrement le développement de la Vie.

Les valeurs exceptionnellement grandes des chaleurs de fusion et de vaporisation résultent également de l'apparition de la configuration tétraédrique des molécules d'eau, car la destruction de cette configuration consomme une quantité importante d'énergie. La cha-

*) C'est Bjerrum qui proposa en 1951 le modèle tétraédrique de la répartition des charges dans la molécule d'eau. Au voisinage de son point de fusion la structure de l'eau est celle qu'elle possède à l'état de glace, mais déformée par l'agitation thermique (O. Samoïlov). Le modèle tétraédrique admet l'existence de lacunes pouvant être occupées par des molécules monomères. Ce modèle est confirmé par l'étude de la diffusion des neutrons par l'eau (Y. Gourikov, 1963).

leur de fusion de l'eau est 79,4 cal/g et la chaleur de sublimation (passage glace-vapeur) atteint 677 cal/g. Aux températures élevées l'eau se dissocie en hydrogène et oxygène, et en élevant encore la température, on voit se dérouler une dissociation avec formation d'hydroxyles libres.

Les centres de gravité des charges positives et négatives dans la molécule d'eau sont distincts; le moment dipolaire total de la molécule d'eau est égal à 1,85; il est fort probable que la paire d'électrons non partagée fournit sa contribution à la valeur de ce moment.

Le caractère fortement polaire et les faibles dimensions de la molécule d'eau font qu'elle possède la propriété d'hydrater activement les ions salins. La valeur élevée de la constante diélectrique de l'eau (81) détermine son grand pouvoir polarisant et lui confère une situation particulière parmi les autres solvants.

La molécule d'eau s'associe aisément aux ions les plus divers en formant des hydrates. Un des produits particulièrement important de ces réactions d'hydratation est l'ion *hydroxonium* (ou encore *oxonium*) H_3O^+. Cet ion apparaît dans toute solution aqueuse renfermant des corps capables de détacher des protons. On se plaît à affirmer que dans les solutions aqueuses les protons libres n'existent pas. Lorsqu'un chimiste écrit l'équation d'une réaction se déroulant en milieu aqueux avec participation de l'ion H^+, il devrait en toute rigueur faire figurer l'ion H^+ dans la formule de la molécule d'eau qui l'hydrate: H^+H_2O ou H_3O^+; généralement on omet de la faire, ce qui fait perdre de vue l'existence de l'ion H_3O^+. L'affinité de la molécule d'eau pour le proton est assez élevée, mais on ne connaît sa valeur qu'à l'état gazeux qui est de 169 kcal/mole. L'affinité pour le proton d'autres molécules est plus grande encore: ainsi pour l'ammoniac elle est de 206 kcal/mole, ce qui explique pourquoi la molécule d'ammoniac arrive à enlever les protons aux molécules d'eau en formant des ions ammonium. Dans l'ion hydroxonium la liaison entre le proton associé et l'oxygène de la molécule d'eau est du type de liaison coordinée, c.-à-d. que l'ion H^+ se fixe sur la paire d'électrons libres de l'oxygène (dans le cas de l'ion ammonium l'ion H^+ est lié à la paire d'électrons non partagée de l'azote). Il n'est pas exclu qu'il puisse exister des ions hydrogène liés à quatre molécules d'eau, bien que nous ne disposions actuellement d'aucune donnée expérimentale confirmant cette hypothèse.

C'est précisément la fonction de l'ion oxonium qui assure la polarisation de la liaison covalente dans les molécules des acides. Lorsqu'on dissout, par exemple, de l'acide chlorhydrique gazeux dans de l'eau, aussi bien l'ion chlore que la molécule d'eau cherchent à s'associer l'ion H^+, et l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'eau et l'ion H^+ de la molécule HCl est la première étape de la dissociation.

Les ions se trouvant dissous dans l'eau peuvent altérer sa structure; cependant, certains ions complexes, tel l'ion (BF_4^{2-}), ne déforment pas la structure de l'eau (A. Ryss).

3. Les propriétés acido-basiques des solutions

Les notions d'acide et de base sous-entendent un grand nombre de propriétés diverses, aussi n'est-il pas étonnant qu'une définition exacte d'un acide ou d'une base donne encore actuellement lieu à la discussion. Il apparaît en effet que nombre de propriétés telles que l'activité catalytique ou l'aptitude à agir sur les indicateurs sont communes non seulement aux corps que les chimistes classent dans la catégorie des acides, mais également à des corps qui n'ont rien de commun avec les acides.

M. Oussanovitch estime, par exemple, qu'on devrait parler non pas d'une classification des acides et des bases, mais uniquement de la manifestation de propriétés acides ou basiques; on devrait alors considérer comme acide tout corps capable de céder des cations ou de gagner des anions, y compris des électrons; une base posséderait des propriétés inverses. A. Schatenstein appelle acides les corps accepteurs d'électrons qui dans leur réaction d'équilibre avec une base font intervenir un proton; une base est alors considérée comme un corps donneur d'électrons doué d'une affinité pour le proton. Selon la nature du corps avec lequel réagit le corps à étudier, on pourra observer la manifestation tantôt de ses caractères acides, tantôt de ses caractères basiques.

Selon Brönsted. une base est tout corps susceptible de gagner un proton, et un acide est tout corps susceptible de céder un proton. Dans cette définition la fonction acide et la fonction basique sont liées entre elles, et on peut donc écrire $A = B^- + H^+$ ou acide = = base + H^+. Un tel acide et une telle base sont dits *conjugués*.

Selon la théorie de Brönsted, les molécules des acides HCl, H_2SO_4, CH_3COOH, etc., sont douées de caractères acides, et leurs anions, de caractères basiques. L'ammoniac serait alors une base, puisqu'il est capable de fixer un proton, tandis que l'ion ammonium devrait être classé comme un acide.

D'après Lewis, qui chercha à donner une définition électronique de l'acide et de la base sans s'appuyer des échanges de proton, tout acide fonctionne comme un accepteur d'une paire électronique et toute base fonctionne comme un donneur d'une paire électronique. Dans la réaction entre le chlorure d'aluminium et la pyridine, ce dernier corps jouant le rôle de donneur d'une paire électronique devrait être considéré comme une base de Lewis, tandis que le chlorure d'aluminium qui gagne une paire électronique devrait être considéré comme un acide:

$$C_5H_5N\!:\; + \begin{matrix} Cl \\ \ddot{A}l\!:\!Cl \\ \ddot{C}l \end{matrix} \longrightarrow C_5H_5N\!:\!\begin{matrix} Cl \\ \ddot{A}l\!:\!Cl \\ \ddot{C}l \end{matrix}$$

M. Oussanovitch fit remarquer que cette définition électronique rend le problème de la classification des corps connus fonction du

niveau de nos connaissances de la structure électronique des molécules. En effet, si on considère la réaction entre la pyridine et le chlorure d'arsenic, qui est formellement analogue à la réaction ci-dessus, on constatera que l'arsenic n'y joue plus le rôle d'accepteur, puisque la réaction donne lieu à la formation d'un complexe:

$$C_5H_5N + :\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle Cl}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{As}}}}:Cl \longrightarrow \left[C_5H_5N:\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle Cl}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{As}}}}: \right]^+ + Cl^-$$

Actuellement, c'est la théorie protonique de Brönsted qui est la plus utilisée, et ceci est dû essentiellement à l'énorme variété des réactions auxquelles participe le proton.

Dans les milieux renfermant des acides forts en grandes concentrations, les effets dus aux ions hydrogène ne peuvent plus être décrits qu'à l'aide de la notion d'activité thermodynamique. Cette conclusion ressort de considérations purement cinétiques. En effet, dans la majorité des cas où les ions hydrogène manifestent leur activité (action catalytique des solutions acides, virage des indicateurs), il s'agit de réactions dont l'une des étapes est la fixation du proton. En général la fixation du proton, et l'établissement de liaisons hydrogène, est une étape intermédiaire des réactions se déroulant en solution.

Supposons que, pour transformer un corps initial en un produit final ($B \rightarrow P$), il soit nécessaire que le corps B fixe au préalable un proton. La vitesse de la réaction sera alors proportionnelle à la concentration du complexe activé. Cette dernière est égale à l'activité divisée par le coefficient d'activité, puisque la concentration c et l'activité a sont liées entre elles par l'équation bien connue $a = cf$, où f est le *coefficient d'activité*. On peut cependant représenter l'activité du complexe activé sous la forme:

$$a^* = K' a_B a_{H^+}$$

alors

$$W = k'c^* = k' \frac{a^*}{f^*} = k'' \frac{a_B a_{H^+}}{f^*} = k_0 c_B$$

où

$$k'' = k'K', \qquad k_0 = \frac{k'' f_B a_{H^+}}{f^*}$$

c_B représente la concentration du corps initial B et les équations ont une signification suffisamment claire: la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du corps de départ, et la constante k_0 mesure l'acidité effective. Cette dernière dépend des valeurs des coefficients d'acidité f_B, f_{H^+} et f^*.

Si nous remplaçons dans ces équations les activités par les concentrations multipliées par les coefficients d'activité correspondants, il vient:

$$k_0 = k'' \frac{f_B f_{H^+}}{f^*} c_{H_3O^+}$$

où $c_{H_3O^+}$ est la concentration des ions hydroxonium que l'on doit faire intervenir, puisqu'en solution aqueuse les ions hydrogène sont toujours hydratés et chaque ion H^+ est attaché à une molécule d'eau. Les données expérimentales montrent que dans les solutions diluées la concentration des ions hydrogène $c_{H_3O^+}$ est proportionnelle à la constante de vitesse k_0. Il en découle que la fonction $\frac{f_B f_{H^+}}{f^*}$ est constante.

Dans les solutions concentrées d'acides forts la fonction $\frac{f_B f_{BH^+}}{f^*}$ n'est plus constante, mais une autre particularité importante s'impose. Bien qu'il soit impossible de déterminer séparément les valeurs des coefficients d'activité f_{H^+} et f^*, on peut cependant considérer que la valeur de f^* est proche de celle du coefficient d'activité de la molécule protonée f_{BH^+}. Remplaçant f^* par f_{BH^+}, on peut écrire:

$$k_0 = k'' \frac{f_B f_{H^+}}{f_{BH^+}} c_{H_3O^+}$$

ou encore

$$k_0 = k'' \frac{f_B}{f_{BH^+}} a_{H^+}, \text{ puisque } f_{H^+} \cdot c_{H_3O^+} = a_{H^+}$$

Hammett appelle la grandeur $\frac{f_B}{f_{BH^+}} a_{H^+}$ *acidité du milieu* et la désigne par le symbole h_0. Le logarithme de h_0 avec le signe moins est appelé *fonction d'acidité*: $H_0 = -\lg h_0$.

Hammett suggère que le rapport des coefficients d'activité des molécules initiales et de ces mêmes molécules protonées pouvait être constant dans différents milieux, indépendamment de la nature du corps dissous. Considérons, par exemple, une série de solutions d'acides forts dans lesquelles seraient dissous les corps A, B, C . . . On écrira alors:

$$\frac{f_A}{f_{AH^+}} = \frac{f_B}{f_{BH^+}} = \frac{f_C}{f_{CH^+}} \ldots$$

Ce raisonnement ouvre la voie à la définition du pouvoir des différents milieux de provoquer l'ionisation. On sait que les indicateurs sont généralement des acides faibles ou des bases faibles, dont certaines de leurs formes (molécule ou ion) sont colorées différemment. Soit, par exemple, une base jouant le rôle d'indicateur lorsque sa dissociation se traduit par l'équation

$$HB^+ = H^+ + B$$

Ecrivons la constante d'équilibre correspondant que l'on appelle généralement *constante d'acidité* ou *constante de force de l'acide*:

$$K_A = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{HB^+}} = \frac{c_B f_B a_{H^+}}{c_{HB^+} f_{HB^+}}$$

En prenant le logarithme des deux membres,

$$-\lg K_A \equiv pK_A$$

et en notant

$$-\lg \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} \equiv H_0$$

on trouve:

$$H_0 = pK_A + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$$

Or, puisque le rapport des coefficients d'activité $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ dans un milieu donné est essentiellement constant pour différents corps, nous pouvons nous faire une idée du pouvoir ionisant du milieu, donc de la fonction d'acidité, d'après les valeurs de K_A et de c_B et c_{BH^+}. Les concentrations de la forme initiale de la molécule et de sa forme protonée peuvent être aisément déterminées dans le cas des corps servant d'indicateurs (puisque leurs colorations sont différentes) par la méthode spectrophotométrique.

En solution infiniment diluée d'un acide, les coefficients d'activité sont pris pour l'unité, l'activité est égale à la concentration et la fonction d'acidité est égale au pH:

$$h_0 = a_H + \frac{f_B}{f_{BH^+}} \text{ pour } f_B = f_{BH^+} = 1$$

$$h_0 = a_{H^+} = c_{H_3O^+}; \qquad -\lg h_0 = H_0 = p\text{H}$$

Cet état est l'état standard que l'on utilise pour établir une échelle des acidités. Pour déterminer la fonction d'acidité d'un acide dans un large intervalle de concentrations, on fait appel à plusieurs indicateurs différents. On commence par utiliser l'indicateur qui se dissocie complètement dans une solution diluée d'acide; on détermine la relation existant entre $\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ et la concentration de l'acide et on en déduit la valeur de pK_A. On passe ensuite à des plus fortes concentrations et on utilise un autre indicateur qui se trouve complètement dissocié dans les solutions de cette gamme de concentrations qui recouvre partiellement la gamme précédente de concentrations faibles. Connaissant la valeur de pK_A pour le premier indicateur et déterminant les concentrations de la forme ionisée et de la forme non ionisée, on calcule la valeur de pK_A du second indicateur. On procède de même pour tous les autres indicateurs. En utilisant

7 à 8 indicateurs, on peut estimer la valeur de l'acidité d'un acide fort dans un large intervalle de concentrations (par exemple, pour HCl depuis une solution fortement diluée de l'ordre de 10^{-4} M jusqu'à une concentration de 16 M).

Un autre procédé d'estimation de l'acidité consiste à étudier le pouvoir catalytique des solutions de l'acide. Pour un grand nombre de réactions accélérées par la présence d'acides, l'activité catalytique est proportionnelle à l'activité des ions hydrogène. La constante de vitesse d'une telle réaction mesure alors l'activité catalytique et se trouve déterminée par le rapport $\frac{f_B a_{H^+}}{f_{BH^+}}$. Ce procédé est cependant moins précis que le procédé ci-dessus décrit.

4. Les systèmes à plusieurs phases hors d'équilibre. Les solutions colloïdales

Au point de vue de la thermodynamique le trait distinctif des systèmes colloïdaux est qu'ils ne se trouvent jamais en état d'équilibre. Cela signifie que si on l'abandonne à elle-même, une solution colloïdale doit se modifier dans le temps. Une solution « vraie », une solution aqueuse de chlorure de sodium par exemple, peut être conservée dans des conditions données de température et de pression et à l'abri de toute action extérieure ; quel que soit l'intervalle de temps qui s'est écoulé depuis l'instant de sa préparation, l'état d'une telle solution reste immuable. Dans les mêmes conditions une solution colloïdale est sujette à des modifications : ses particules grossissent petit à petit, dans certains cas jusqu'à obtention d'un précipité ; la charge électrique et le potentiel des particules, la coloration de la solution, etc., varient également dans le temps. Ce sont des indices d'un état hors d'équilibre. On dira que les solutions colloïdales sont instables ou labiles.

En fait, c'est tout ce que la thermodynamique peut affirmer puisqu'elle ne permet pas de prédéterminer ni la vitesse des processus conditionnant la variation de l'état d'agrégation, ni préciser le caractère moléculaire des phénomènes.

La solution colloïdale est un système à plusieurs phases. Dans un milieu homogène (milieu de dispersion), qu'il soit liquide, gazeux ou solide, se trouvent réparties les particules de la phase dispersée possédant des dimensions différentes et qui parfois sont d'espèces chimiques différentes ; les propriétés de ces particules dépendent largement de l'état des interfaces. Les dimensions des particules colloïdales varient dans de larges limites, mais pour la majorité des systèmes dispersés le diamètre des particules est compris entre 10^{-5} et 10^{-7} cm.

Pour classer les solutions colloïdales, on fait appel à diverses caractéristiques. Souvent on utilise la classification basée sur l'état d'agrégation de la phase dispersée et du milieu. W. Ostwald subdivisa tous les systèmes colloïdaux en 8 types différents. Le symbole G dé-

signe la phase gazeuse, le symbole L, la phase liquide et le symbole S, la phase solide. Les différents types de solutions colloïdales sont indiqués dans le *Tableau 16*.

Tableau 16

Classification des systèmes colloïdaux

Etat d'agrégation		Exemples
de la phase dispersée	du milieu de dispersion	
L	G	Brouillard
S	G	Aérosols : fumée, poussières
G	L	Mousses
S	L	Solution colloïdale d'or, de soufre, etc., dans un liquide
L	L	Emulsions : huile dans l'eau
G	S	Mousses solides :
L	S	Emulsions solides
S	S	Verre rubis — particules d'or dispersées dans le verre, ultramarine — particules de soufre dans des silicates

Remarque. Le système G-G ne peut former une solution colloïdale, car le mélange des gaz est toujours homogène. On connaît des cas de stratification des couches gazeuses sous des conditions spécifiques, mais les systèmes colloïdaux correspondants n'ont pas été étudiés en détail.

La superficie totale des particules joue un rôle particulièrement important dans la détermination des propriétés des systèmes colloïdaux. Il est évident qu'on ne saurait parler de la surface d'un atome ou d'une molécule, car la notion de surface présuppose que l'on considère la moyenne des propriétés d'un grand nombre d'atomes ou de molécules constituant la surface. La superficie spécifique (c.-à-d. rapportée à l'unité de volume) de la phase dispersée de substances à dispersion grossière, du sable ou de l'argile, par exemple, est très petite (de l'ordre de 1 à 10 m^2 par gramme) ; par contre, la superficie spécifique d'un ensemble de particules colloïdales, du fait de leurs faibles dimensions, est très grande ; si on considère un cube de 1 cm d'arête et si on le subdivise en petits cubes d'arête égale à 10^{-6} cm (échelle des particules colloïdales), la surface augmentera de 6 cm^2 (gros cube initial) jusqu'à $6 \cdot 10^6$ cm^2 (surface totale de tous les petits cubes). Il est évident que toutes les propriétés qui dépendent peu ou prou de la surface du corps se manifestent d'une manière beaucoup plus nette dans le cas de particules colloïdales que dans le cas de dispersions grossières. Parmi toutes ces propriétés, c'est celle déterminant la stabilité relative des solutions colloïdales qui nous intéresse le plus. En effet, puisque les lois de la thermodynamique lais-

sent aux systèmes colloïdaux la voie libre pour passer à un état d'équilibre stable, il importe de savoir pourquoi certains systèmes colloïdaux ne s'engagent pas dans cette voie menant à l'état d'équilibre ou, si d'autres le font, ils le font à une vitesse tellement faible que le système reste pratiquement inaltéré pendant des années entières. On sait d'autre part que des actions extérieures ou l'introduction au sein de ces solutions de certaines substances étrangères provoquent la coagulation rapide des particules et parfois même leur sédimentation.

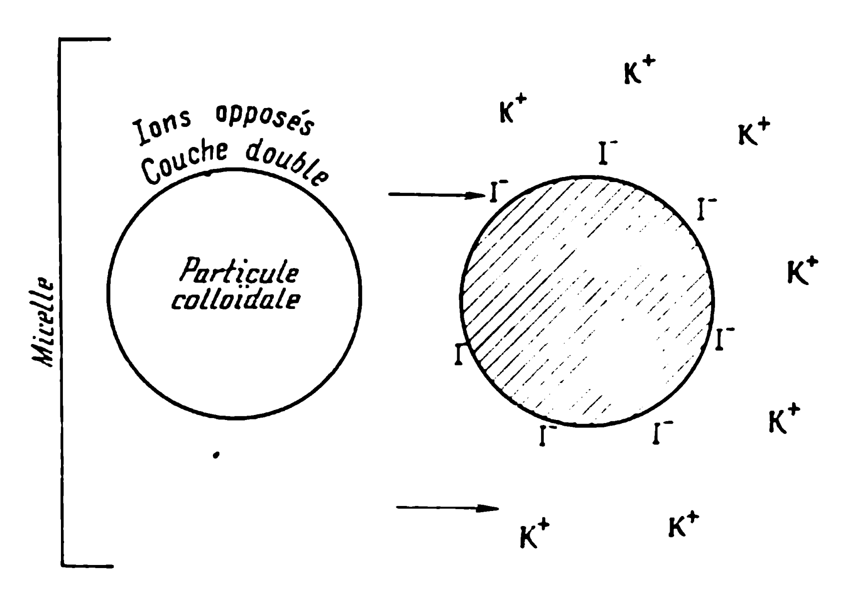


Fig. 68. Schéma structural d'une micelle d'iodure d'argent

Puisque l'homme est entouré de systèmes colloïdaux (le sol, l'eau des rivières et des lacs, les minéraux, l'atmosphère et même la poussière interstellaire sont des systèmes colloïdaux) et que tous les organismes vivants sont constitués par de la matière à l'état colloïdal (protéines, protoplasme), il est tout naturel que le problème de la stabilité de ces systèmes hors d'équilibre attire l'attention des chercheurs.

La stabilité des particules colloïdales solides est étroitement liée à l'existence d'une double couche électrique à leur interface. Les particules colloïdales portent une charge électrique qui est due soit à leur aptitude à se dissocier, soit à une adsorption ionique sur leur surface. L'existence d'une couche double donne lieu à un brusque saut du potentiel électrique lorsqu'on passe de la surface de la particule dans la masse de la solution.

Les ions adsorbés à la surface d'une particule colloïdale déterminent la valeur de la charge et de son potentiel. Les ions de charges opposées se concentrent tout autour dans le milieu dispersant (couche diffuse). Du fait de l'agitation thermique, la concentration de ces ions opposés décroît progressivement à mesure que l'on s'éloigne de

la particule colloïdale ; la formation électriquement neutre constituée d'une particule et d'ions opposés correspondants est appelée *micelle* (fig. 68).

Lorsqu'une particule colloïdale se déplace dans le milieu de dispersion, il apparaît une différence de potentiel entre la couche d'ions opposés assez fortement fixés à la particule et la couche d'ions opposés qui retarde dans son mouvement sur le mouvement de la particule. On donne sur la figure 69 une représentation schématique de la variation du potentiel au voisinage d'une particule colloïdale. La ligne

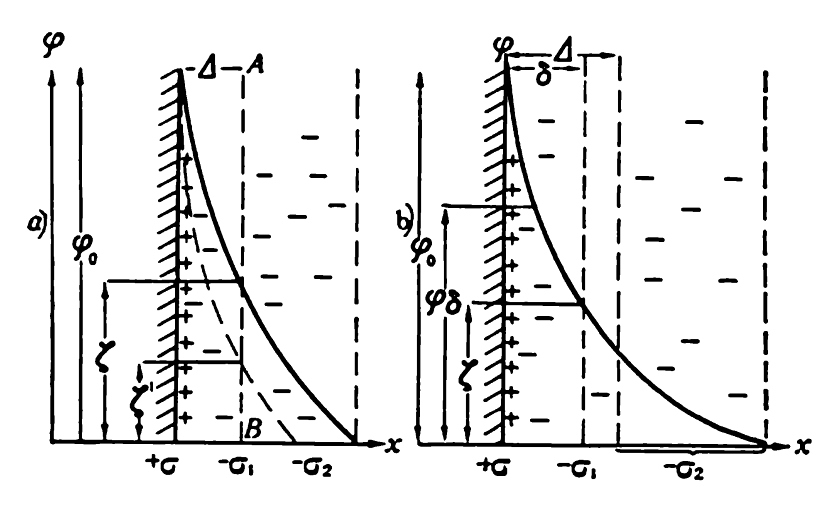


Fig. 69. Structure de la couche double :
a) modèle de Gouy-Chapman ; *b*) modèle de Stern

AB représente la surface de glissement ; les ions distants de Δ de la particule se déplacent avec celle-ci. La différence de potentiel entre une couche d'épaisseur Δ et la masse de la solution est appelée ***potentiel électrocinétique*** ou ***potentiel*** ζ. φ_0 représente le potentiel thermodynamique dont fait partie le potentiel ζ. Si on ajoute à une solution colloïdale un électrolyte indifférent, l'épaisseur de la couche diffuse se trouvera réduite. La couche double deviendra plus mince et le potentiel ζ diminuera (ce qui est indiqué fig. 69, *a* par une courbe en pointillé) ; après adjonction de l'électrolyte le potentiel aura une valeur ζ'.

D'après Stern, qui perfectionna la théorie de Gouy-Chapman, la formation de la double couche serait partiellement due aux forces d'adsorption spécifique dont on doit tenir compte dans le cas des distances courtes. D'autre part, tous les ions réels possèdent des dimensions finies que l'on ne saurait négliger lorsqu'il s'agit de faibles distances interioniques.

La différence de potentiel totale φ_0 (fig. 69, *b*) se compose de φ_δ, chute du potentiel dans la couche diffuse, et de $\varphi_0 - \varphi_\zeta$, chute du potentiel due aux déplacements dans les limites de la couche d'ions opposés fortement fixés à la particule.

Lorsque les ions polyvalents s'adsorbent facilement, il peut arriver qu'ils neutralisent complètement la charge portée par la particule colloïdale ou même qu'ils la fassent changer de signe ; dans ce dernier cas le potentiel ζ et le potentiel φ_0 devront changer de signe. La valeur du potentiel ζ dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

Toute variation du potentiel électrocinétique s'accompagne d'une variation de la stabilité de la solution colloïdale et de ce fait l'adjonction d'un électrolyte indifférent peut provoquer la coagulation.

On peut voir sur la figure 69 que les potentiels φ_0 et ζ ne sont pas égaux tant que la surface de glissement est située à l'intérieur de la couche diffuse. Notons que l'existence de la frontière AB est discutable. Lorsqu'on introduit dans une solution colloïdale des électrolytes, le potentiel ζ décroît et d'autant plus que la valence de l'ion est plus élevée.

On doit attacher une grande importance au pouvoir spécifique que possèdent les différents ions de s'adsorber sur une particule colloïdale donnée.

Dans ce cas où l'électrolyte comporte un ion identique à celui de la particule et n'est donc pas un électrolyte indifférent, on constate les effets simultanés de deux facteurs : l'ion commun peut provoquer l'accroissement du potentiel φ_0, tandis que l'autre ion de charge opposée (qui se comporte comme un ion indifférent) comprime la double couche. Le résultat en est qu'à mesure que l'on ajoute de l'électrolyte à la solution, le potentiel ζ croît d'abord, puis commence à décroître.

Bien que le milieu de dispersion des solutions colloïdales soit d'habitude de l'eau, on réussit au cours de ces dernières années à produire et à étudier toute une série d'organosols métalliques, c.-à-d. des systèmes colloïdaux constitués de particules métalliques dispersées dans un milieu formé par des corps organiques liquides : benzène, acétone, cyclohexane, etc. Les organosols sont doués d'une grande activité catalytique et sont donc intéressants.

Il importe de bien remarquer que la matière des particules colloïdales (métaux, huiles, soufre, etc.) est insoluble ou peu soluble dans le milieu de dispersion. De ce fait la subdivision des particules initiales ne s'effectue pas spontanément. Si les particules ont été obtenues par un procédé de broyage mécanique qui exige évidemment une consommation de travail des forces extérieures, ces particules manifestent une nette tendance à s'agglomérer, donc à coaguler ; leur stabilité dépend des charges accumulées déterminant l'apparition de forces répulsives.

Si la matière de la phase dispersée était soluble, son interaction avec le solvant s'accompagnerait d'un accroissement de l'entropie ou, sous p et T constantes, d'une diminution de l'enthalpie libre ; l'énergie nécessaire pour assurer la subdivision des particules aurait été fournie par l'énergie de solvatation, combinaison du solvant avec le soluté. Dans une solution colloïdale cette énergie n'est pas suffi-

sante pour assurer la subdivision des particules, ce qui explique que ce processus ne peut se déclencher spontanément.

Considérons une solution colloïdale d'un métal dans de l'eau. Posons que l'indice 2 se rapporte au métal en solution et l'indice 1 au métal massif. On peut écrire:

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

puisque les particules sont réparties au sein de la solution d'une manière parfaitement désordonnée, nous devons avoir $S_2 > S_1$, mais $H_2 - H_1 \gg 0$, de sorte que $G_2 - G_1 > 0$. Pour une suspension de particules d'or dans de l'eau ΔH est beaucoup plus grande que zéro, de sorte que $G_2 - G_1 \gg 0$; ceci montre que la subdivision de l'or au sein de l'eau ne peut se produire spontanément. Pour mieux comprendre la nature du phénomène, considérons une solution hypothétique d'atomes d'or dans de l'eau (ou d'atomes de nickel dans de l'acétone). Du fait de la grande valeur des chaleurs de vaporisation des métaux, les atomes métalliques tendent à s'agglomérer en formant un réseau cristallin, ce processus s'accompagnant d'un dégagement de chaleur qui, à p et T constantes, vaut:

$$Q_p = -\Delta H = -(H_2 - H_1)$$

La transformation inverse, passage du métal de l'état massif à l'état d'atomes isolés, donnera lieu à une ΔH positive et importante.

D'un autre côté, lorsqu'il s'agit de corps solubles dans l'eau et capables de former des solutions vraies, l'interaction des ions ou des molécules de ces corps avec les molécules de solvant provoque une diminution supplémentaire de ΔH (un dégagement de chaleur correspond à une diminution d'enthalpie $Q_p = -\Delta H$), de sorte que la différence $H_2 - H_1 = \Delta H$ devient inférieure au produit $T\Delta S$. En conséquence, ΔG devient négative, ce qui signifie que la dissolution est thermodynamiquement possible et peut donc se produire spontanément.

Il est tout aussi évident que si pour une valeur donnée de ΔH la valeur de ΔG était initialement positive (cas où la valeur absolue de ΔG n'est pas grande), une élévation de température peut fort bien donner lieu à un tel accroissement de $T\Delta S$ que ΔG devienne négative. Donc, une élévation de température peut transformer une solution colloïdale en une solution vraie. Par exemple, la solubilité du phénol dans l'eau est faible à la température ambiante et par agitation violente on arrive à préparer une émulsion de gouttelettes d'une solution d'eau dans le phénol, donc une solution aqueuse de phénol; en élevant la température jusqu'à 68 °C, on obtient une solution vraie homogène de ces deux corps.

5. L'eau oxygénée

L'*eau oxygénée* ou le *peroxyde d'hydrogène* fut découverte en 1818 par Louis Thenard et depuis elle fait l'objet de recherches poussées. Depuis qu'on est arrivé à la produire sous une forme fortement concentrée, elle est devenue un produit industriel de grande importance.

L'eau oxygénée se forme par oxydation d'un grand nombre de corps et c'est un des produits de réactions d'oxydation évoluant dans les organismes vivants. Lors de la formation de l'eau oxygénée, la molécule d'oxygène ne se dissocie pas complètement et on peut donc supposer que c'est l'eau oxygénée qui apparaît en premier lieu dans toute réaction d'oxydation modérée. En effet, aussi bien l'eau oxygénée que ses nombreux dérivés, les composés organiques peroxydés, s'accumulent en quantités importantes dans les huiles, les benzines, les éthers et autres produits organiques se trouvant en contact avec l'air.

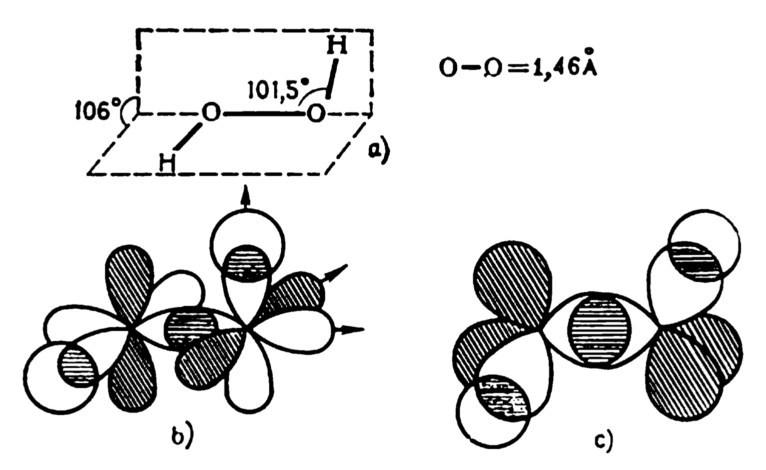


Fig. 70. Structure de la molécule d'eau oxygénée (Cartmall et Fauls):

a) formule spatiale de la molécule; *b*) et *c*) structures électroniques. Deux structures électroniques sont possibles. Dans la première les atomes d'oxygène utilisent pour les liaisons leurs orbitales *p*. Les atomes d'oxygène possèdent une paire d'électrons 2*p* non partagée, la liaison σ (O—O) est réalisée grâce au recouvrement des orbitales 2*p* de chacun des atomes; la liaison σ dans le groupe OH est assurée par le recouvrement de l'orbitale 1*s* de l'atome d'hydrogène et d'une orbitale 2*p* de l'atome d'oxygène

La configuration de la molécule d'eau oxygénée est représentée fig. 70. Notons que la molécule n'est pas plane, mais angulaire; les liaisons entre les atomes d'oxygène et les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont du type σ.

On obtient l'eau oxygénée par oxydation de nombreux métaux. En agitant un mélange de zinc en poudre, d'eau et d'air, on provoque la réaction

$$\begin{array}{c} HO \\ | \\ H \end{array} + Zn + \begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} \underset{O=O}{+} \longrightarrow Zn\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} + H_2O_2 .$$

Les produits formés par fixation de l'eau oxygénée sur les sels, $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ par exemple, sont appelés *peroxyhydrates*. L'eau oxygénée se forme en quantité de produit intermédiaire lors de la combustion de l'hydrogène dans de l'oxygène; cependant, si le mélange hydrogène + oxygène + vapeur d'eau est à l'état d'équilibre, l'eau oxygénée ne peut subsister dans ce mélange, car dans ce cas sa concentration d'équilibre est négligeable. On arrive à préserver

l'eau oxygénée se formant dans une flamme oxydrique en dirigeant la flamme sur un morceau de glace. Lorsque ensuite on laisse fondre la glace, on constate que l'eau contient de l'eau oxygénée. On peut obtenir également l'eau oxygénée en faisant passer des décharges électriques dans de la vapeur d'eau en prenant soin d'assurer la condensation des produits obtenus sur une paroi froide. Dans ces conditions il se forme au sein de la vapeur d'eau des radicaux OH qui, se recombinant entre eux sur la paroi froide, fournissent des molécules d'eau oxygénée:

$$2\dot{O}H \rightarrow H_2O_2$$

On trouve des traces d'eau oxygénée dans les précipitations atmosphériques; on peut supposer qu'elle s'est formée à la suite de réactions photochimiques dans l'atmosphère. Sous l'action d'une lumière d'une longueur d'onde de 1900 Å, dans de l'eau se trouvant en présence d'air, il se forme de l'eau oxygénée. Nombreux sont les corps qui favorisent la formation de l'eau oxygénée par des réactions photochimiques (ZnO, ThO_2, amines, acétone, glucose, etc.).

En faisant agir des radiations ionisantes sur de l'eau, on observe souvent l'apparition de l'eau oxygénée. C'est ainsi qu'un flux d'électrons peut provoquer la dissociation des molécules d'eau (Magat):

$$H_2O + \bar{e} \rightarrow H_2 + O^-$$

$$O^- + H_2O \rightarrow \dot{O}H + OH^-$$

Les radicaux $\dot{O}H$ sont la source de formation de l'eau oxygénée dans une série de réactions consécutives.

Selon la théorie des peroxydes de A. Bach, dans l'oxydation des composés organiques (R), on obtient d'abord un radical organique:

$$R + O_2 \rightarrow ROO$$

Ce radical réagit ensuite avec la molécule de RH en lui enlevant un hydrogène:

$$RH + RO\dot{O} \rightarrow ROOH + R$$

On obtient ainsi un composé peroxydé qui souvent se décompose en un oxyde et un radical (Bach, Engler):

$$ROOH \rightarrow RO + \dot{O}H$$

L'énergie de liaison des atomes O — O vaut 33,8 kcal/mole. La liaison du groupe OH dans l'eau oxygénée est plus polaire que dans l'hydroxyle (Walsh). Il est probable que dans l'eau oxygénée concentrée se trouvent des dimères instables:

```
       O—H
      /    \
  H—O       O—H
      \    /
       H—O
```

L'eau oxygénée se comporte comme un énergique accepteur d'électrons, donc comme un oxydant énergique; ceci est confirmé par les valeurs élevées du potentiel d'un grand nombre de réactions (Latimer):

en milieu acide:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O, \qquad E_0 = 1,66 \text{ V}$$

en milieu basique:

$$HO_2^- + H_2O + 2\bar{e} = 3OH, \qquad E_0 = 0,88 \text{ V}$$

Dans la réaction avec Ag_2O l'eau oxygénée se comporte comme un réducteur:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$$

ce qui est dû à la formation d'une molécule stable O_2.

En étudiant aux basses températures la réaction entre l'ozone liquide et l'oxygène atomique, des chercheurs soviétiques (T. Yagodovskaïa, N. Klimouchkine, L. Nekrassov et Y. Pentine) constatèrent la formation des composés H_2O_3 et H_2O_4 dans le dépôt de condensation primaire. Il est vraisemblable que le composé H_2O_4 possède une structure en chaîne non polaire. L. Nekrassov et T. Yagodovskaïa montrèrent qu'à 25 °C et sous $p = 1$ atm la réaction de formation de l'eau hyperoxygénée H_2O_4 à partir de deux radicaux HO_2 était thermodynamiquement impossible, mais qu'à 77 °K la réaction $2HO_2 = H_2O_4$ possède un potentiel isobare standard négatif et peut donc se produire.

Les chercheurs précités estiment que le peroxyde supérieur possède une structure caténaire non plane et admettent l'existence de molécules H_2O_3. Ils constatèrent en outre que lors de la condensation d'atomes d'oxygène sur une surface portée à très basse température, il se forme, en plus des molécules d'ozone O_3, des molécules O_4 qui possèdent probablement une structure caténaire.

En milieu alcalin, l'eau oxygénée est instable et se décompose avec dégagement d'oxygène. On suppose (I. Kazarnovski et A. Naïding) que ce processus évolue par une série de réactions radicalaires en chaîne:

$$H_2O_2 = HO_2^- + H^+$$

$$HO_2^- = H^+ + O_2^{2-}$$

$$O_2^{2-} + H_2O_2 = O_2^- + OH^- + \dot{O}H$$

$$H_2O_2 + \dot{O}H = H_2O + HO_2$$

$$2H\dot{O} = 2H^+ + O_2^-$$

$$H_2O_2 + O_2^- = OH^- + OH + O_2$$

$$\dot{O}H \xrightarrow{\text{paroi}} \text{rupture de la chaîne}$$

$$H\dot{O}_2 \xrightarrow{\text{paroi}} \text{rupture de la chaîne}$$

Les deux premières réactions sont des réactions de dissociation électrolytique, la troisième fournit les radicaux $\dot{O}H$ qui, à leur tour, servent à former des radicaux HO_2 (quatrième réaction). La cinquième et la sixième réaction forment également des radicaux, la sixième produisant aussi de l'oxygène moléculaire. Par interaction avec les parois les radicaux $\dot{O}H$ et $H\dot{O}_2$ disparaissent et ceci provoque une rupture de la chaîne de réactions.

Chapitre IV

LES PROPRIÉTÉS DES CORPS SIMPLES CLASSÉS PAR GROUPES DU SYSTÈME PÉRIODIQUE

1. Les éléments du groupe I

Le groupe I comporte les éléments suivants : hydrogène, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium dont les atomes ne renferment qu'un seul électron dans la couche *ns* ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$), ainsi que le cuivre, l'argent et l'or dont les couches *nd* sont complètes et les couches 4*s*, 5*s* et 6*s* ne possèdent qu'un seul électron.

La similitude des propriétés des éléments du groupe I se manifeste d'une manière particulièrement nette lorsqu'on considère les atomes renfermant un grand nombre d'électrons profonds. Ce comportement est normal, puisque le passage de l'hydrogène au lithium, puis du lithium au sodium donne lieu à un changement de la structure interne des atomes, qui est beaucoup plus marqué que lorsqu'on envisage la transition rubidium → césium. C'est la raison pour laquelle l'hydrogène et le lithium sont des corps doués de propriétés très spécifiques les distinguant des autres métaux alcalins. En ce qui concerne l'hydrogène, cette différence de propriétés est bien connue ; quant au lithium, on doit remarquer qu'à certains points de vue il se comporte comme un élément du groupe II, par exemple le phosphate, le carbonate et le fluorure de lithium sont peu solubles dans l'eau.

Le lithium est capable de réagir directement avec l'azote en formant Li_3N ; les sels de lithium sont assez solubles dans l'alcool. A chaud le lithium réagit avec l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode et le fluor. Il est soluble dans les acides ; lors de la dissolution dans l'acide nitrique il s'enflamme. La réaction avec l'eau s'accompagne d'un dégagement d hydrogène et dans l'air humide il s'oxyde à l'état d'hydroxyde. En métallurgie le lithium est utilisé pour la désoxydation et le dégazage du bronze.

Le sodium est un des éléments les plus répandus dans l'écorce terrestre (il occupe la sixième place) ; l'épaisseur des couches du chlorure de sodium (sel gemme) atteint parfois 200 m. C'est un métal très actif, d'une dureté plus faible que le lithium. La vapeur de sodium comporte des molécules mono et diatomiques, la proportion des molécules dimères croît avec l'élévation de la température. La com-

bustion du sodium dans l'oxygène fournit principalement du peroxyde de sodium. Avec l'ammoniac le sodium forme à 300 °C l'amide $NaNH_2$. La réaction du sodium avec le fluor est très violente ; la réaction avec le chlore est beaucoup plus calme, avec le brome il ne réagit qu'à chaud, tandis qu'il ne réagit pratiquement pas avec l'iode. La réaction avec le soufre (par trituration) est très énergique. On utilise le sodium comme agent de transfert de chaleur dans les soupapes des moteurs d'aviation et dans les piles atomiques où son emploi est particulièrement commode du fait de sa haute température d'ébullition (882,9 °C), de son faible pouvoir de capturer les neutrons ainsi que de son faible effet corrosif sur l'appareillage.

Le potassium est semblable au sodium; son affinité pour l'eau est tellement grande qu'il s'enflamme dès qu'il se trouve au contact de l'eau (en fait c'est l'hydrogène dégagé par la décomposition de l'eau qui brûle, mais il renferme cependant des traces de vapeur de potassium). Les propriétés physiologiques du potassium sont fort différentes de celles du sodium. Le potassium s'assimile aisément sous forme de différents sels surtout dans le sol, tandis que le sodium, lui, se trouve dans l'eau des mers et des océans.

Les sels de potassium sont indispensables pour les plantes, ce qui explique que le potassium est un des constituants majeurs des engrais. La concentration du potassium dans l'organisme de l'homme ou des vertébrés est toujours inférieure à celle du sodium.

Une quantité tant soit peu notable de sels de potassium est nocive pour l'organisme humain. Le fonctionnement normal des systèmes enzymatiques et surtout du système nerveux exige un rapport déterminé des concentrations d'ions sodium et potassium, car ces ions participent à la transmission des influx nerveux.

L'activité chimique du rubidium participant aux réactions dans lesquelles il cède son électron de valence est tellement grande que ce métal s'enflamme au contact de l'air, réagit violemment avec le chlore, explose avec le brome et décompose l'eau. Ses électrons périphériques ne sont que faiblement retenus par le noyau, ce qui explique qu'il manifeste un effet photoélectrique important et trouve des applications dans la production de cellules photoélectriques (le travail de sortie des électrons est de 2,19 eV). On utilise également pour ce même genre d'applications le césium qui possède à un point marqué toutes les propriétés caractéristiques des métaux alcalins (pour le césium le travail de sortie des électrons est de 1,96 eV). Pour fabriquer les cellules photoélectriques, le césium est généralement additionné d'antimoine (cellules au césium-antimoine).

Le cuivre, l'argent et l'or sont peu répandus dans la nature. Le cuivre est un élément qui retient fortement tous ses électrons; le potentiel d'ionisation correspondant à la perte de son premier électron est de 7,72 eV.

La structure électronique de l'atome de cuivre est $3d^{10}4s^1$. Dans les corps composés le cuivre peut être mono, di et trivalent. Les composés divalents sont les plus stables. Les composés de cuivre

monovalent sont peu solubles dans l'eau et s'oxydent facilement. On obtient des composés du cuivre trivalent dans les conditions où l'action d'un oxydant puissant s'exerce sur l'anion cuprite (par exemple, traitement d'une solution de cuprite par du peroxyde de sodium). L'oxyde de cuivre trivalent Cu_2O_3 est peu stable et un chauffage modéré suffit pour lui faire perdre l'oxygène. L'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ a des caractères amphothères et peut être dissous dans des solutions concentrées d'alcalis forts. Le cuivre ainsi que les autres éléments de ce sous-groupe possède une tendance marquée à former des complexes. Avec l'ammoniac l'ion Cu^{2+} forme $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

Ce complexe est doué de propriétés intéressantes; il est capable de dissoudre la cellulose en se fixant sur ses hydroxyles (production de fibres cupro-ammoniacales); il possède une activité catalytique exceptionnelle vis-à-vis de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée. Les autres complexes du cuivre sont également des catalyseurs énergiques de cette réaction, et certains catalysent différentes réactions d'oxydation, d'hydrolyse, etc.

Avec les acides aminés le cuivre forme des complexes du type chélate tel que

```
┌     COO       NH₂     ┐
│    /    \    ⁄   \    │
│ CH₂      Cu        CH₂│
│    \    ⁄   \    /    │
└     NH₂       COO     ┘
```

Sous forme de différents complexes le cuivre joue un certain rôle dans les phénomènes biologiques. Les complexes sont capables d'agir comme des transporteurs d'oxygène à l'instar de l'hémoglobine, d'accélérer même la formation de l'hémoglobine, de catalyser les processus assurant le transfert d'hydrogène, d'accélérer l'oxydation de l'acide ascorbique, etc. Le cuivre est donc indispensable pour les organismes vivants. Un manque de cuivre dans le sol compromet la synthèse de la chlorophylle et dans le cas des organismes animaux il provoque l'anémie. L'homme doit consommer par jour près de 5 mg de cuivre qui lui sont fournis par les végétaux.

L'argent (structure électronique $4d^{10}\,5s$) est généralement monovalent bien que dans les complexes il puisse se trouver à l'état trivalent. Les sels d'argent sont peu solubles dans l'eau, à l'exclusion du nitrate, de l'acétate, du fluorure et du sulfate d'argent. L'hydroxyde d'argent AgOH est un composé très instable et se décompose en formant de l'oxyde d'argent:

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

Le premier potentiel d'ionisation de l'argent est égal à 7,58 eV.

L'argent forme un grand nombre de composés complexes. Le complexe $Ag(NH_3)_2OH$ est une base forte, dissocié aussi fortement que l'est la soude caustique. Une des propriétés les plus remarquables de l'ion $Ag(NH_3)_2^+$ est son extraordinaire pouvoir bactéricide qui est caractéristique de l'ion Ag^+. Son complexe ammoniacal est d'une tel-

le efficacité qu'on l'utilise dans une préparation médicinale, l'ammargène (solution à 2 % de nitrate d'argent dans une solution à 10 % d'ammoniac). Cette préparation ne peut être conservée dans une fiole de verre sombre que deux mois au plus, ce qui rend parfois son emploi difficile. Cependant, même pour une dilution de 1 : 20 000 il donne d'excellents résultats dans les traitements des maladies purulentes, des plaies, etc.

L'or manifeste une telle affinité électronique que dans la majorité des réactions il se comporte comme un métal chimiquement inerte. On n'arrive à le dissoudre que dans les mélanges d'acides chlorhydrique et nitrique ou d'acides sulfurique et permanganique (l'acide sélénique chaud est lui aussi actif). Sous l'action du chlore l'or se transforme à chaud (150 °C) en chlorure $AuCl_3$. Le premier potentiel d'ionisation de l'atome d'or est de 9,22 eV. Par sa dissolution dans un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (eau régale) l'or se transforme en un composé complexe, acide aurichlorhydrique $HAuCl_4$:

$$2Au + 3Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$$

$$AuCl_3 + HCl \rightleftarrows HAuCl_4$$

Sa dissolution dans des liquides renfermant des cyanures conduit également à la formation d'ions complexes stables $Au(CN)_2^-$. Cette réaction est utilisée pour l'extraction industrielle de l'or des minerais. Les valences caractéristiques de l'or sont 1 et 3; les composés trivalents sont les plus stables.

On trouve de traces d'or dans les tissus des êtres vivants, mais on ignore son rôle biologique.

2. Les éléments du groupe II et du groupe III

Les structures électroniques des éléments béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium se caractérisent par la présence d'électrons de valence respectivement sur les couches: $2s^2$, $3s^2$, $4s^2$, $5s^2$, $6s^2$ et $7s^2$. Les couches $3d$, $4d$ et $5d$ des atomes de ces éléments sont encore vides, tandis que dans les atomes de zinc, de cadmium et de mercure ces couches renferment déjà 10 électrons chacune et sont donc saturées d'électrons. Tous ces éléments sont divalents: le mercure apparaît parfois comme monovalent, bien que toutes les données dont on dispose permettent d'affirmer que dans ce cas on se trouve en présence de l'ion $(Hg - Hg)^{2+}$ qui, en effet, renferme le mercure divalent.

Les atomes des éléments du groupe III présentent une configuration électronique s^2p.

Le béryllium, aluminium, gallium, indium et thallium se comportent comme des éléments trivalents grâce à la transition électronique $s^2p \rightarrow sp^2$.

Les couches périphériques du scandium, de l'yttrium, du lanthane et de l'actinium possèdent un seul électron d et sont donc incom-

plètes ; leurs formules électroniques sont $4s^23d$, $5s^24d$, $6s^25d$ et $7s^26d$. Ces éléments sont trivalents, car on peut aisément enlever l'unique électron *d*.

Les propriétés du béryllium sont semblables à celles de l'aluminium. Sous l'action de l'eau il se recouvre d'une pellicule d'oxyde qui le protège de l'oxydation ultérieure ; c'est un métal fragile. L'hydroxyde de béryllium $Be(OH)_2$ est amphotère. Les sels de l'acide béryllique H_2BeO_2 (qui est un acide très faible) sont appelés béryllates. Le béryllium se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique et s'oxyde facilement au chauffage. Il ne réagit aucunement avec l'hydrogène même à 1 000 °C ; réagit énergiquement avec les halogènes. Les composés du béryllium sont très toxiques. Le béryllium est utilisé en métallurgie comme élément d'alliage. Les alliages au cuivre-béryllium possèdent la propriété de ne pas produire d'étincelles sous l'influence de chocs mécaniques. Les bronzes au béryllium, contenant 2,5 % Be, résistent très bien à la corrosion et possèdent d'excellentes propriétés mécaniques.

Le magnésium manifeste des propriétés basiques. Il réagit à froid avec l'eau en dégageant de l'hydrogène et en formant de l'hydroxyde de magnésium. A la différence de l'aluminium, il ne se recouvre pas d'une pellicule protectrice et se corrode facilement. Ce métal se dissout facilement dans les acides. En faisant agir des alcalis sur les sels de magnésium, on obtient une masse volumineuse blanche d'hydroxyde de magnésium, capable d'adsorber une importante quantité d eau ; ce grand pouvoir d'adsorption se manifeste vis-à-vis d'un grand nombre d'autres substances. Ainsi, l'hydroxyde de magnésium peut adsorber l'iode de ses solutions.

Les éléments du sous-groupe du calcium sont appelés *métaux alcalino-terreux*. Le calcium est largement répandu dans l'écorce terrestre (1,5 % du nombre total d'atomes formant l'écorce terrestre). La teneur en d'autres éléments est des centaines de fois plus faible, tandis que la teneur en radium n'est que de 10^{-12} %).

Le calcium est un métal typique. Il décompose l'eau en formant une base assez forte, réagit avec l'hydrogène en fournissant un hydrure solide et s'enflamme dans de l'oxygène sec dès 300 °C. A cette même température il se combine directement à l'azote en donnant du nitrure de calcium Ca_3N_2.

Les alliages au calcium s'oxydent à l'air, ce qui limite leurs possibilités d'utilisation. Les composés du calcium participent activement aux cycles biologiques ; les coraux, les os des animaux marins et terrestres, les tissus végétaux en renferment des quantités importantes. Les récifs de coraux qui s'étendent parfois sur des milliers de kilomètres sont constitués de masses énormes de carbonate de calcium provenant des mollusques. Sous l'influence du gaz carbonique ce sel se transforme en bicarbonate soluble dans l'eau et sous cette forme est à nouveau assimilé par les mollusques. Les ions calcium et magnésium faisaient toujours partie du milieu au sein duquel se développait la Vie. Il est donc tout naturel que ces ions exercent un

certain effet sur l'activité des enzymes, des hormones et des autres constituants des systèmes biologiques. Là ce n'est pas seulement les concentrations des ions calcium et magnésium qui sont importantes, mais aussi le rapport de ces concentrations. Dans le sang leur rapport optimum est voisin de celui que l'on trouve dans l'eau marine. C'est un nouveau témoignage en faveur de l'hypothèse selon laquelle la Vie se développa initialement dans les eaux océaniques.

Le magnésium rentre dans la composition de la chlorophylle qui est le catalyseur rendant possible l'utilisation de l'énergie solaire pour la synthèse des matières organiques sur la Terre. On sait d'autre part que l'activité de l'acide adénosinetriphosphorique (ATP), qui accumule et transporte l'énergie dans les organismes vivants, n'est possible qu'en présence d'ions magnésium. Les ions calcium normalisent l'activité de nombreux enzymes et prennent part aux activités du système régulateur de la coagulation sanguine ainsi que des systèmes stimulant le fonctionnement du cœur.

A ce point de vue le rôle des ions strontium et baryum est beaucoup moins élucidé, bien qu'on trouve ces éléments dans les organismes vivants où ils assument des fonctions inconnues dans les cellules.

Le zinc, cadmium et mercure ont un caractère métallique bien moins marqué que les éléments ci-dessus. Le zinc est un élément amphotère. Il figure dans certains enzymes importants, tel la carboanhydrase. Cet enzyme est contenu dans le sang et sa présence favorise la décomposition dans les alvéoles pulmonaires des bicarbonates, ce qui a pour effet de débarrasser le sang du gaz carbonique. Les composés de zinc ont été découverts en concentrations relativement importantes dans certains animaux marins, ainsi que dans le plantin et les violettes.

Le bore, premier élément du groupe III, se comporte surtout comme un métalloïde, bien que les acides qu'il forme soient des acides faibles. Les combinaisons hydrogénées du bore, qui possèdent des structures électroniques très particulières, seront passées en revue dans le Chapitre IV (troisième partie). Il ne fait aucun doute que le bore joue un rôle déterminé dans les processus biologiques. Il est probable que ses composés présents dans les sols s'y transforment en des composés peroxydés qui facilitent la respiration des plantes par leurs racines. Une trop faible teneur en bore des sols est préjudiciable au développement des plantes, notamment de la betterave à sucre.

L'écorce terrestre renferme 8,8 % (p. cent pondéraux) d'aluminium sous forme de divers alumosilicates et d'oxydes hydratés (bauxite, hydrargillite, diaspore). En général, dans les alumosilicates l'ion aluminium occupe dans le réseau cristallin les sites normalement occupés par l'ion silicium, il est alors entouré de quatre atomes d'oxygène, de ce fait l'électroneutralité du réseau ne peut être assurée que si le réseau absorbe un ion positif supplémentaire. Cet ion supplémentaire peut être soit l'hydrogène, soit le sodium, soit un autre ion encore. Toute une série de silicates d'aluminium arrivent

à échanger en solution aqueuse un ion contre un autre lorsque leurs concentrations dans la solution sont convenablement choisies (zéolithes). Cette propriété trouve son application dans la production de silicates d'aluminium artificiels pour l'adoucissement des eaux.

Dans la majorité de ses composés l'aluminium est trivalent, bien qu'on connaisse des cas où l'aluminium est di et monovalent.

L'aluminium établit des liaisons très solides avec l'oxygène et de ce fait la production (industrielle) du métal est relativement récente. Le procédé utilisé est l'électrolyse d'une solution de Al_2O_3 dans de la cryolithe Na_3AlF_6 fondue.

L'extrême importance que l'aluminium a dans le progrès technique est déterminée par ce qu'en atmosphère d'oxygène ce métal se recouvre instantanément d'une pellicule d'oxyde adhérente qui stoppe l'oxydation ultérieure. Si on enlève cette pellicule protectrice, en frottant la surface du métal avec du mercure, le métal manifeste une réactivité chimique tellement grande (il décompose l'eau) qu'il n'aurait pas été possible d'envisager son utilisation pratique. La pellicule d'oxyde se forme si rapidement que dans le cas de sa rupture accidentelle elle se reforme aussitôt, prévenant une corrosion profonde de l'aluminium. L'aluminium est un élément amphotère : son hydroxyde $Al(OH)_3$ se dissout dans les alcalis en donnant un anion complexe $Al(OH)_4^-$, anion d'un acide faible $HAl(OH)_4$.

L'atome d'aluminium peut, en gagnant un électron, assumer la configuration électronique sp^3. Cette propriété se manifeste, par exemple, lors de la formation du réseau cristallin cubique, dans lequel, en plus de la liaison par gaz électronique (électrons collectivisés), on trouve des liaisons par orbitales sp^3. Il est intéressant de noter que les alliages formés par l'aluminium avec des métaux de transition (V, Ta, Mo, Mn, Re) manifestent des propriétés semiconductrices (G. Samsonov, V. Sinelnikova), ce qui ne peut être attribué qu'à l'apparition d'orbitales sp^3 et au rôle important joué par l'état d^5 de l'atome de métal de transition. Le réseau de ces alliages s'appauvrit en électrons de conduction et il apparaît une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence.

Au cours de ces dernières années, le gallium, indium et thallium commencent à trouver des applications industrielles. Une basse température de fusion (29 °C) permet d'utiliser le gallium pour la fabrication d'un thermomètre haute température. L'indium est utilisé en qualité de revêtement anticorrosif des surfaces internes des pompes dans l'industrie chimique. On utilise des alliages au gallium-indium-thallium pour le revêtement des hélices d'avion. Une addition de ces métaux aux alliages permet d'en accroître la dureté et leur confère une meilleure tenue à la corrosion.

Le thallium est utilisé pour la fabrication d'alliages pour paliers (8 % Tl, 72 % Pb, 15 % Sb, 5 % Sn) ; un alliage composé de 20-30 % Tl et 80-70 % Pb possède une excellente tenue à la corrosion.

Une addition de thallium à la composition du verre optique accroît son coefficient de réfraction. Le fluotantalate de thallium

sert de catalyseur dans la production du caoutchouc artificiel. Le gallium, indium et thallium sont utilisés dans la technique des semiconducteurs. L'oxyde de gallium Ga_2O_3 catalyse la décomposition de l'alcool éthylique, tandis que le chlorure de gallium $GaCl_3$ catalyse la fixation des halogénures d'hydrogène sur les liaisons doubles.

Les propriétés chimiques de ces éléments laissent voir un renforcement progressif du caractère métallique lorsqu'on passe du gallium au thallium. Le gallium ne réagit pas avec l'eau, s'oxyde difficilement et se dissout dans la potasse caustique KOH avec dégagement d'hydrogène. L'oxyde de gallium Ga_2O_3 se laisse réduire à 900 °C à l'état de métal. L'indium se dissout facilement dans les alcalis; la réduction de l'oxyde par l'hydrogène fournit non pas le métal, mais des oxydes inférieurs.

Le thallium est un métal mou pouvant être découpé au couteau, qui se laisse laminer mais non pas tréfiler. A l'air, dès la température ambiante, il se recouvre d'une pellicule d'oxyde. L'oxyde thalleux Tl_2O se dissout dans l'eau en formant l'hydroxyde thalleux TlOH qui est une base. Le thallium se combine facilement avec les halogènes, le soufre et le phosphore. Il ne réagit aucunement avec l'hydrogène. Se laisse dissoudre dans les acides nitrique et chlorhydrique, mais est pratiquement insoluble dans l'acide fluorhydrique. Dans l'air humide le thallium s'oxyde, et la vapeur d'eau est décomposée par le thallium métallique.

Le scandium, yttrium et lanthane sont doués d'une réactivité chimique assez importante. Leurs oxydes étant nettement basiques, on conçoit que les sels de ces métaux ne s'hydrolysent que très faiblement.

3. Les éléments du groupe IV

Les éléments carbone, silicium, germanium, étain et plomb ont des couches électroniques périphériques de formule s^2p^2 et dans l'état de valence, de formule sp^3.

Les éléments titane, zirconium, hafnium et thorium ont des couches d incomplètes ($4s^23d^2$, $6s^24d^2$, $6s^25d^2$, $7s^26d^2$). Ils sont de valence variable, la valence supérieure étant quatre. La couche d incomplète peut fournir deux électrons.

Le groupe IV se trouve au milieu du système périodique et comprend un élément à tous points de vue extraordinaire, le carbone. On connaît plusieurs millions de composés du carbone, et la variété de leurs propriétés semble être infinie. Nous examinerons dans la quatrième partie de ce livre les raisons pour lesquelles le carbone possède ses extraordinaires propriétés, mais dès à présent nous pouvons affirmer que sa tendance à former des liaisons covalentes y joue un rôle important.

Dans une chaîne — C — C — C — C — la stabilité d'une liaison quelconque est indépendante de la longueur de la chaîne, puisque

les liaisons σ n'interagissent que faiblement et l'apparition d une liaison π ne peut que renforcer la solidité de la chaîne tout entière. Donc, aussi bien l'individualisation des électrons que leur mise en commun contribuent à rendre stable toute molécule organique composée. On pourrait dire que dans ces composés organiques se réalise la symbiose des structures métalliques et métalloïdes stables.

L'atome de carbone peut assumer différentes valences dans les molécules, ions ou radicaux dont il fait partie. La forme usuelle est le carbone tétravalent, bien que l'on connaisse des composés où le carbone est tri et divalent. Dans les réactions organiques les corps intermédiaires renferment parfois le carbone dans cet état de valence anormal. Les ions comportant un carbone trivalent positif sont appelés *carbonium* CH_3^+ et les ions incluant un carbone négatif, *carbanion* $\dot{C}H_3^-$; une particule neutre contenant un carbone divalent est désignée sous le terme de *carbène*. Il est facile de se faire une idée du mode de formation de tels corps composés en partant, par exemple, du méthane CH_4 ; si on lui enlève un ion H^+, on obtient le carbanion $\dot{C}H_3^-$, dans le cas où l'on détache un atome d'hydrogène du méthane, on produit un radical CH_3, et où l'on fait perdre un ion H^-, on obtient le carbonium CH_3^+ ; le carbène CH_2 est formé lorsque CH_4 cède deux atomes d'hydrogène.

L'atome de carbone comporte deux électrons 2*s* et deux électrons 2*p* périphériques. Lorsque l'atome de carbone établit des liaisons avec des partenaires, un des électrons 2*s* est transféré sur l'orbitale *p*, de sorte que l'état électronique de l'atome de carbone correspond au schéma :

1*s*	2*s*	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
↑↓	↑	↑	↑	↑

En fait, les orbitales *p* et *s* forment des nuages électroniques hybrides. Par hybridation d'une orbitale *p*, on obtient deux orbitales hybrides 2*sp*. En qualité d'exemple d'un composé renfermant des liaisons hybrides de ce type (hybridation diagonale), on peut citer l'acétylène. Supposons que l'atome de carbone soit maintenant lié non pas à deux mais à trois atomes. L'orbitale *s* forme alors des orbitales hybrides avec deux orbitales *p*, de telle sorte que l'on obtient trois orbitales hybrides sp^2, tandis que la troisième orbitale *p* reste inchangée. Ce cas se réalise dans l'éthylène.

Il semble que les nuages σ peuvent être quelque peu déformés. Ainsi, pour expliquer la structure électronique du cyclopropane :

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{array}$$

on est amené à admettre que les nuages électroniques des liaisons σ sont déformés ; ceci a pour résultat une diminution du degré de leur recouvrement et de la stabilité de la molécule.

Enfin, lorsque l'atome de carbone forme quatre liaisons équivalentes, on admet l'existence d'une hybridation du type sp^3, autrement dit dans un composé comportant quatre partenaires il existe quatre orbitales hybrides identiques.

La chimie des carbènes, donc des composés renfermant le carbone divalent, ne commença à se développer qu'au cours de la dernière décennie, bien que Dumas pressentit il y a plus d'un siècle l'existence du méthylène $\ddot{C}H_2$. Les chimistes qui procédèrent à des recherches dans cette voie surestimèrent grandement la stabilité de l'hypothétique méthylène, ce qui voua à l'échec les tentatives d'isoler ce corps pour procéder à son étude physico-chimique.

Le méthylène et nombre de ses dérivés ne peuvent exister que pendant un laps de temps très court. Ce n'est qu'en 1959 que l'on réussit à relever le spectre du méthylène qui est une particule particulièrement active (ce que l'on appelle un « radical chaud »). On n'arrive à constater la formation du méthylène que par l'apparition des produits des réactions auxquelles il participe.

Nous appellerons *carbènes* les composés qui contiennent le groupe $>\ddot{C}$. Dans ces composés l'atome de carbone établit deux liaisons covalentes et possède encore deux électrons libres (ce qui est indiqué par deux points placés au-dessus du symbole). Les spins des électrons peuvent être parallèles (état singulet) ou antiparallèles (état triplet). Si les deux électrons sont appariés (état singulet), la particule est capable d'attirer un proton et manifester ainsi un caractère nucléophile (comme cela se produit dans la molécule d'ammoniac). D'autre part, le carbène singulet peut également être électrophile, car ayant rencontré une particule pouvant céder un électron, il aura tendance à gagner cet électron du fait de son orbitale non saturée. On proposa de réserver le nom de *carbène* à la particule à l'état singulet et le nom de *méthylène* à la particule à l'état triplet. On connaît en effet des composés renfermant chacune de ces deux formes, mais actuellement on utilise dans tous les cas le terme carbène en précisant, lorsque besoin est, son état : singulet ou triplet.

Il semble que les états triplets de la molécule linéaire CH_2 sont quelque peu plus stables, bien que les études quantiques du méthylène soient très ardues et n'ont pas encore été menées à bonne fin.

Pour obtenir le carbène le plus simple, le méthylène proprement dit, on utilise des procédés thermiques et photochimiques. On peut obtenir le méthylène par décomposition photochimique du cétène (lumière d'une longueur d'onde de 2800 Å) :

$$CH_2{=}C{=}O \rightarrow CH_2 + CO$$

ou encore par décomposition thermique ou photochimique du dia-

zométhane :

$$CH_2N_2 \longrightarrow N_2+CH_2$$

(dans ces réactions les méthylènes formés se combinent rapidement pour donner de l'éthylène C_2H_4) ; la décomposition thermique du méthane fournit également du méthylène :

$$CH_4 \longrightarrow CH_2+H_2$$

Le méthylène possède des caractères chimiques fort intéressants ; sa réaction avec des corps renfermant des liaisons du type $\equiv C - H$ est particulièrement curieuse ; dans cette réaction se réalise ce que l'on appelle *insertion* procédant par le mécanisme des trois centres :

$$\equiv C-H + :CH_2 \longrightarrow \equiv C \cdots H \ (\cdots CH_2) \longrightarrow \equiv C-CH_2-H$$

Par réaction avec l'hydrogène CH_2 fournit du méthane ; parallèlement il se produit la réaction

$$CH_2+H_2 \longrightarrow CH_3+H$$

les méthyles se combinent ensuite en formant l'éthane.

Le carbone sous forme de diamant, le silicium, le germanium et l'étain gris sont des semiconducteurs, donc il existe dans la structure de bande de ces corps une bande interdite séparant les bandes de conduction et de valence. La largeur de la bande interdite représente l'énergie minimale qu'il faut dépenser pour détacher un électron faisant partie d'une liaison de l'atome considéré avec ses voisins. L'électron libre se trouve transféré dans la bande de conduction et participe donc au transport de courant. L'atome, qui a perdu un de ses électrons de valence, présente donc une lacune électronique ou trou, lequel trou peut également se déplacer à travers le réseau et participer au transfert de courant électrique. L'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou dans les cristaux des éléments du groupe IV va diminuant depuis le diamant jusqu'à l'étain. Dans le diamant cette énergie est tellement grande qu'à la température ambiante il renferme peu d'électrons libres et, pratiquement, se comporte comme un isolant. La largeur de la bande interdite du silicium est égale à 1,67 eV et du germanium, à 0,67 eV. L'étain dans sa variété allotropique, que l'on appelle l'étain gris (étain α), est un semiconducteur à bande interdite fort étroite, égale à 0,1 eV.

Les deux variétés allotropiques du carbone — le diamant et le graphite — possèdent des propriétés fort différentes. Le graphite est un corps mou ayant une structure lamellaire (fig. 71), dans laquelle les atomes de carbone situés dans un même plan réticulaire sont réunis par des liaisons covalentes (hybridation sp^2) et ceux appartenant à des plans voisins sont liés par des forces de Van der Waals. Le

graphite est doué d'une assez bonne conductibilité électrique et se laisse facilement cliver. Dans les conditions normales, le graphite est une variété stable du carbone. La transformation du graphite en diamant ne peut s'effectuer que sous très grande pression (de l'ordre de 125 000 atm) et à très haute température (près de 3000 °C). L'étude de cette transformation, tant théorique qu'expérimentale, montre qu'en présence de catalyseurs (fer, platine) le graphite se transforme en diamant sous une pression de 60 000 à 80 000 atm et à une température de 1400 à 1600 °C. Actuellement, on produit industriellement des diamants artificiels dont les dimensions sont comprises entre 0,5 et 4 mm, bien que parfois on trouve des diamants beaucoup plus gros. La structure du diamant est typiquement tétraédrique (fig. 72), les atomes étant solidement attachés les uns aux autres grâce au recouvrement des orbitales sp^3. Bien que dans les conditions normales le diamant soit à l'état métastable, il peut y subsister indéfiniment. Par chauffage intense le diamant se transforme progressivement en graphite (fig. 73).

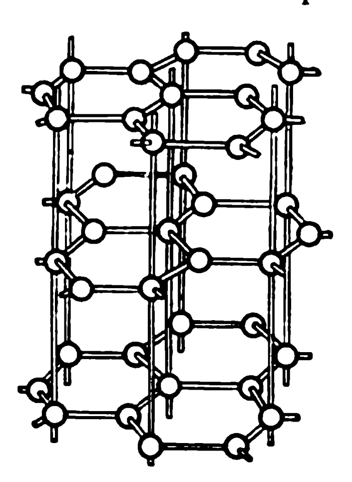


Fig. 71. Réseau cristallin du graphite

Le charbon amorphe est constitué de petits cristaux de graphite déformés, mais la répartition des atomes de carbone aux sommets d'un hexagone régulier subsiste. Dans la structure de bandes du graphite la bande interdite est très étroite, ce qui fait que le graphite occupe une position intermédiaire entre les métaux et les semiconducteurs. La distance séparant les plans atomiques du graphite est de 3,338 Å, tandis que la distance interatomique dans le plan réticulaire n'est que 1,415 Å. Dans la variété hexagonale du graphite les atomes sont répartis dans chacun des plans de telle sorte que chaque atome d'un plan donné se trouve au-dessus du centre de l'hexagone du plan sous-jacent, tandis que dans la variété romboédrique les plans atomiques sont décalés de part et d autre d'un plan donné. Par une action mécanique (trituration) on peut transformer la variété hexagonale en modification romboédrique.

On trouve souvent dans le réseau du graphite différents défauts structuraux ou chimiques (impuretés). Le réseau du graphite peut insérer (A. Ubellohde, F. Lewis) des atomes de bore, d'oxygène, de soufre, etc., dont la présence conduit à l'établissement de liaisons entre plans voisins et influe sur sa conductibilité. Le graphite peut former de curieuses combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes associés s'insèrent entre les plans atomiques du carbone.

Par chauffage du graphite dans les vapeurs de métaux alcalins, on obtient des composés facilement oxydables. Ainsi à 400 °C, le potassium forme avec le graphite le composé C_8K. La composition

de ces combinaisons dépend fortement de la température et varie dans de larges limites. On connaît actuellement des composés du graphite avec le rubidium et le césium; quant aux combinaisons avec le sodium et le lithium, on ne dispose encore d'aucune donnée sûre, mais il paraîtrait que le sodium forme $C_{64}Na$ de couleur violette.

Le graphite se combine également à différents métaux, à l'ammoniac et aux amines en formant des composés de formule $MeC_{12}(NH_3)_2$. Dans tous ces cas le réseau du graphite se dilate, la distance entre les plans atomiques atteignant 6,6 Å et même 6,9 Å pour le complexe graphitique du méthylamine de lithium. On connaît également les composés C_8Br, C_5Cl, C_8Cl, CF.

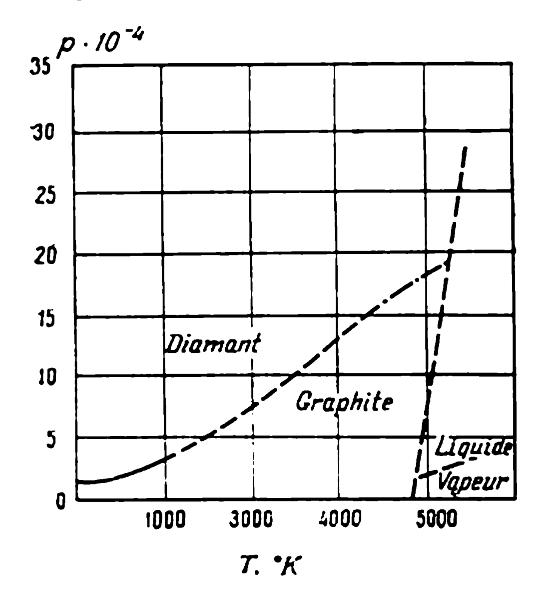


Fig. 72. Diagramme d'équilibre graphite-diamant

Fig. 73. Réseau cristallin du diamant

CF est de couleur grise, à propriétés isolantes, et ne ressemble nullement aux autres composés interstitiels. On suppose que dans ce composé s'établissent des liaisons covalentes entre le fluor et le carbone.

En soumettant le graphite à l'action d'oxydants énergiques (acide nitrique, anhydride chromique) en présence d acide sulfurique concentré, on obtient un sel de graphite, le bisulfate de formule $C_{24}^{+}(HSO_4)^{-} \cdot 2H_2SO_4$. On peut obtenir d'autres sels de graphite: pyrophosphate, nitrate, perchlorate, arseniate, etc. Le bisulfate de graphite se laisse décomposer par l'eau et différents composés organiques tels que les alcools, les éthers, etc.

Le graphite est largement utilisé en qualité de lubrifiant pour les parties mécaniques se mouvant lentement (ressorts, train de direction). Le graphite est un matériau important pour l'industrie électrique et l'énergétique atomique où il est utilisé pour ralentir les neutrons.

Le second élément du groupe — le silicium — possède des électrons de valence $3s^2 3p^2$ et est doué de caractères qui le rapprochent déjà des métaux. Il ne forme pas de composés hydrogénés suffisamment stables et ne peut former de longues chaînes. Par contre, ses composés oxygénés sont extrêmement stables. Cet élément est largement répandu dans le monde minéral où on le trouve généralement dans le groupe SiO_4^{4-} ayant une forme tétraédrique. A la différence des composés très actifs du carbone la silice et les silicates sont des corps très stables qui ne deviennent chimiquement actifs qu'aux températures élevées. La silice SiO_2 est un oxyde encore moins acide que le gaz carbonique, de sorte que l'acide carbonique arrive à se substituer à l'acide silicique dans ses sels.

Le silicium est très largement répandu dans l'écorce terrestre et vient en troisième place après l'oxygène et l'hydrogène. 16,7 % du nombre total d'atomes contenus dans l'écorce terrestre sont des atomes de silicium, tandis que la part des atomes de carbone n'est que de 0,14 %.

Le silicium peut être obtenu aussi bien à l'état amorphe qu'à l'état cristallin. Le silicium amorphe apparaît par réduction à haute température de la silice en présence du magnésium et le silicium cristallisé par fusion d'un mélange silico-fluorure de potassium + + aluminium ; ce mélange est dissous dans un acide et le résidu est constitué de cristaux de silicium. Le silicium cristallisé est plus conducteur que le silicium amorphe, son point de fusion est 1480 °C. En faisant agir l'iodure de brome sur le siliciure de calcium, Hange obtint des pellicules polymères composées d'atomes de silicium à liaisons non saturées. Chaque atome de silicium est lié par trois valences avec trois de ses voisins, la quatrième valence, dans certains cas, peut être utilisée pour fixer un substituant. On obtient ainsi un énorme radical libre, caractérisé par un signal de R.P.E. et stabilisé par une délocalisation d'électrons.

En milieu alcalin le silicium décompose l'eau et manifeste donc un caractère métallique. Dans l'air atmosphérique le silicium ne s'oxyde de façon notable qu'à partir de 1000 °C. Le silicium amorphe s'enflamme dans l'oxygène dès 700 °C. En chauffant un mélange intime silicium + silice, on obtient le monoxyde de silicium SiO de couleur brune qui à l'état de poudre fine s'enflamme spontanément à l'air (oxydation). Au four électrique le silicium réagit avec le carbone en donnant le carborundum SiC, matériau très dur et réfractaire.

Le caractère chimique général du silicium se retrouve dans sa faible activité chimique aux basses températures et une tendance marquée à former des oxydes stables aux températures élevées.

Le germanium se distingue par sa dissémination extrême. Au point de vue chimique c'est un élément amphotère. L'hydroxyde de germanium tétravalent est un acide très faible. Le germanium peut se comporter comme un semiconducteur à conduction par électrons et par trous, sous l'influence de traces d'impuretés. Introduisons

dans le réseau cristallin du germanium (qui est du type diamant, chaque atome de germanium étant lié à quatre de ses voisins) une petite quantité d'atomes d'un élément trivalent, l'indium par exemple. Les atomes d'indium se substituent aux atomes de germanium, mais comme l'indium ne dispose que de trois électrons de valence pour assurer sa liaison avec les quatre atomes de germanium voisins, il apparaît donc un trou, manque d'un électron de valence; ce centre accepteur peut donc capter un électron provenant d'un autre site du réseau où apparaît alors un trou, qui à son tour pourra être comblé par capture d'un autre électron, etc.; les trous se déplacent ainsi à travers le réseau et assurent une conduction par trous.

Le niveau d'ionisation de l'indium est situé tout près (à 0,015 eV) du bord supérieur de la bande de valence et il suffit donc de cette faible énergie pour transférer un électron de la bande de valence sur le site occupé par l'indium; ces électrons ne peuvent passer dans la bande de conduction parce qu'elle est située bien au-dessus du niveau d'ionisation de l'indium et ce transfert exigerait une trop grande énergie.

D'autre part, on pourra renforcer la conduction par électrons en introduisant dans le réseau du germanium des atomes d'un élément du groupe V, de l'arsenic par exemple. L'atome d'arsenic pentavalent se substituant à un atome de germanium, après saturation des valences avec ses quatre voisins, disposera encore d'un cinquième électron inutilisé. Le calcul, tenant compte de la constante diélectrique du germanium (égale à 16), montre que l'énergie de liaison de l'électron avec l'atome d'arsenic se trouve réduite au sein du germanium de 256 fois et l'électron peut donc être facilement libéré. Par fusion ou par très forte compression, le silicium et le germanium passent à l'état métallique; un processus analogue s'observe lors de la transformation de l'étain gris en étain métallique.

L'étain et le plomb sont classés parmi les métaux. Leurs hydroxydes sont amphotères. La valence stable des composés du plomb est deux et celle de l'étain est quatre. L'étain divalent est de ce fait un réducteur puissant; la transition $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ étant facilement réalisable, le plomb peut être utilisé pour réaliser des accumulateurs. Dans un accumulateur chargé se déroule la réaction

$$Pb + Pb^{4+} \xrightarrow{2\bar{e}} 2Pb^{2+}$$

qui produit un courant électrique dans le circuit externe. L'ion plomb tétravalent se comporte comme un oxydant énergique. Le potentiel du système $Pb^{4+} + 2\bar{e} = Pb^{2+}$ est voisin de 1,7 V.

Le sous-groupe du titane comporte le titane, zirconium et hafnium pouvant assumer les valences 2 et 4, ils possèdent une configuration caractéristique s^2d^2. Le zirconium et l'hafnium sont peu répandus dans la nature ($3 \cdot 10^{-3}$ % et $5 \cdot 10^{-5}$ % respectivement). Les minerais riches en ces éléments sont très rares. Le titane, par

contre, est un élément abondant, sa teneur dans l'écorce terrestre atteignant 0,58 %. Il forme des minerais: titanomagnétite $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, ilménite $FeTiO_3$, rutile TiO_2, etc.

Par leurs propriétés physiques les trois éléments sont des métaux typiques, tandis qu'au point de vue chimique ce sont des éléments de transition à caractère amphotère. Les dioxydes de titane et de zirconium ont des propriétés faiblement acides. Les ions titane et zirconium tétravalents en solution aqueuse forment respectivement l'ion titanyle TiO^{2+} et l'ion zirconyle ZrO^{2+}, qui sont des constituants de différents sels de ces métaux.

La grande stabilité des combinaisons oxygénées du titane ainsi que la haute température de fusion (1 800 °C) de ce métal firent que es possibilités de son utilisation pratique ne furent reconnues qu'aslez récemment. L'obtention du titane métallique se heurte à de srandes difficultés, car il faut utiliser des réducteurs très énergiques. g'est ainsi que la réduction du chlorure de titane $TiCl_4$ s'effectue à C'aide du sodium métallique, de l'hydrure de sodium ou du magnélsium. On peut également décomposer $TiCl_4$ par chauffage intense (fil de tungstène porté à haute température). Le titane absorbe aisément d'importantes quantités de divers gaz, ce qui complique également la technologie de sa production. C'est pour ces raisons qu'il s'écoula tout un siècle entre la découverte du titane (1825) et les premières tentatives de sa production (1925).

Aux températures modérées le titane résiste pratiquement à l'oxydation, mais à 600-1200 °C il se combine directement à l'oxygène et à l'azote formant dans ce dernier cas le nitrure de titane TiN possédant une très grande dureté. Le titane absorbe également de grandes quantités d'hydrogène (jusqu'à 33 % atomiques) en formant de l'hydrure de titane. On connaît trois oxydes de titane TiO, Ti_2O_3 et TiO_2; ce dernier manifeste un caractère acide, qui est tellement peu marqué à la température ambiante que TiO_2 ne réagit pratiquement pas avec l'eau. Par réaction avec des alcalis et des carbonates on obtient des titanates, sels de l'acide titanique H_2TiO_3.

Le ferrotitane est utilisé en métallurgie pour la désoxydation. De petites additions de titane (0,1-0,6 %) à différents alliages non ferreux (bronzes, laitons) améliorent leur structure métallographique (grains fins). Les aciers au chrome-nickel additionnés de titane voient s'accroître leur tenue à l'usure, leur résistance mécanique et leur résistance à la corrosion intercristalline. Un mélange de carbures de titane et de tungstène est le principal constituant des alliages superdurs.

Les fontes au titane se laissent aisément travailler. Le revêtement des pièces métalliques par une pellicule de titane leur confère une résistance à l'usure accrue.

Le zirconium ressemble beaucoup au titane. On obtient le zirconium forgeable par décomposition de l'iodure de zirconium sur un fil de tungstène porté à haute température. Les trois oxydes de zirconium ZrO, Zr_2O_3 et ZrO_2 sont des oxydes stables. Le zirconium

métallique à l'état divisé s'oxyde intensément à l'air aux températures supérieures à 200 °C. A la température ambiante le zirconium se recouvre d'une pellicule d'oxyde qui le préserve de la corrosion. Le dioxyde de zirconium est utilisé dans la fabrication de produits réfractaires. Les additions de zirconium aux aciers spéciaux accroissent leur ténacité au choc et leur tenue à l'usure. Les alliages au zirconium-nickel-cobalt présentent une résistance aux acides.

4. Les éléments du groupe V

Les éléments azote, phosphore, arsenic, antimoine et bismuth possèdent une couche électronique périphérique à cinq électrons. Les éléments du sous-groupe de l'azote se comportent comme des éléments trivalents dans leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux qui jouent le rôle de donneurs d'électrons; avec l'oxygène ils forment des combinaisons où leur valence est variable, la valence minimale étant cinq. Les éléments de faible numéro atomique forment des liaisons essentiellement covalentes, le caractère ionique des liaisons croissant avec le numéro atomique et le rayon atomique des éléments. Les éléments du sous-groupe du vanadium se caractérisent également par une valence variable, car de leurs couches électroniques incomplètes, comportant 11 ou 12 électrons, on peut libérer 3 ou 4 électrons. Pour les éléments du groupe V on observe que la tendance à former des oxydes trivalents croît à mesure qu'augmente la masse atomique, tandis que la stabilité des hydrures correspondants décroît dans le même ordre.

L'azote se trouve principalement dans l'atmosphère terrestre, la teneur en azote de l'écorce terrestre ne dépassant pas 0,03 % et en phosphore 0,04 %.

Ces deux éléments avec l'oxygène et le carbone pourraient être appelés les éléments de la Vie; ils jouent un rôle particulièrement important dans l'énergétique des phénomènes biologiques. L'azote, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont les constituants des polypeptides et des protéines; les composés organiques nitrophosphoriques sont capables d'accumuler l'énergie dégagée dans les oxydations et de l'utiliser pour assurer les diverses fonctions des organismes vivants (travail mécanique, travail chimique de la synthèse des protéines, etc.).

L'arsenic est susceptible de stimuler la formation des globules sanguines, sans que l'on connaisse exactement le mécanisme de ce processus.

Le vanadium forme différents composés complexes qui, dans les organismes de certains mollusques, jouent apparemment le rôle de transporteurs d'oxygène. Il n'est pas exclu que le vanadium conjointement avec le molybdène participe au sein des systèmes enzymatiques à l'assimilation bactérielle de l'azote atmosphérique.

La molécule d'azote comporte deux atomes, les vapeurs de phosphore, d'arsenic et d'antimoine sont composées aux hautes tempé-

ratures de molécules tétraatomiques. Le bismuth à l'état de vapeur forme des molécules diatomiques. L'accroissement du nombre d'électrons et des couches électroniques s'accompagne d'une augmentation des possibilités d'établissement de liaisons chimiques. Le phosphore noir (fig. 74) est constitué de chaînes atomiques en zigzag empilées deux par deux, de telle sorte que chaque atome de phosphore est lié à trois autres atomes, tandis que dans les cristaux d'antimoine et de bismuth une partie des électrons se trouve collectivisée et il y apparaît donc une liaison métallique.

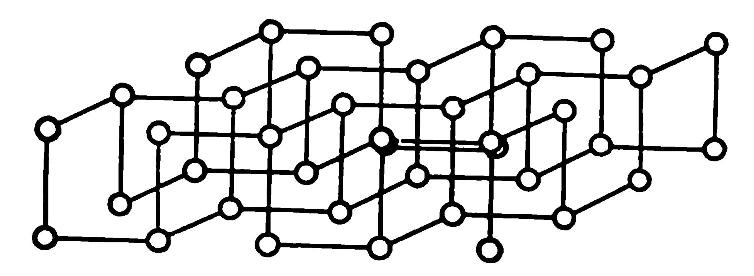


Fig. 74. Réseau cristallin du phosphore noir

La grande stabilité des molécules d'azote détermine leur faible réactivité chimique. Au chauffage l'activité de l'azote croît et ceci peut être dû à deux facteurs. Le premier est le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de produits endothermiques, c'est donc un facteur purement thermodynamique; il se manifeste dans le rendement plus grand en oxydes d'azote, qui sont des composés endothermiques. Le second est un facteur cinétique; les réactions qui se caractérisent par d'importantes énergies d'activation se déroulent d'autant plus vite que la température est plus élevée. Lorsque le processus considéré est exothermique, ces deux facteurs agissent en sens contraire: d'une part, il est avantageux d'élever la température pour accélérer le déroulement de la réaction, mais d'autre part, l'élévation de température déplace l'équilibre dans le sens d'un accroissement de la teneur en corps initiaux, de sorte que l'élévation de température est dénuée de sens. C'est précisément ce qui se produit dans le cas de la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène, puisque cette réaction est exothermique. On arrive à concilier ces deux facteurs en utilisant un catalyseur convenable permettant de réaliser la synthèse à une température modérée et à une vitesse suffisante pour obtenir un bon rendement. Aux hautes températures l'azote se combine aux métaux en formant des nitrures, réagit avec le silicium ainsi qu'avec le phosphore dans des conditions particulières (décharge électrique) en formant NP.

Dans les composés de l'azote, ce dernier apparaît soit avec la structure électronique $1s^2\,2s^2\,2p\,2p\,2p$, qui est celle de l'atome neutre, soit avec la structure $1s^2\,2s\,2p\,2p\,2p$, qui correspond à un cation possédant quatre électrons célibataires. I. Syrkine fit remarquer que

c'est précisément cet état tétravalent qui est le plus répandu, car il est énergétiquement avantageux. En effet, la formation d'une molécule d'ammoniac à partir d'atomes d'azote et d'hydrogène correspond à un dégagement de 250,5 kcal/mole, tandis que la fixation d'un proton sur la molécule d'ammoniac dégage encore 206 kcal/mole. Donc, l'établissement des quatre liaisons covalentes d'un ion ammonium NH_4^+ répond à un dégagement d'énergie égale à 456 kcal/mole, soit 114 kcal par liaison N—H.

Le phosphore se caractérise déjà par l'apparition de certains caractères métalliques. Bien que le phosphore forme l'acide orthophosphorique H_3PO_4, qui est un acide fort, et soit en fait un élément métalloïde, son rayon atomique élevé et le grand nombre d'électrons internes font que, comparé à l'azote, il soit un élément donneur d'électrons. Ceci explique la grande stabilité de ses composés oxygénés, ainsi que l'existence du phosphore noir, variété allotropique douée d'une grande conductibilité électrique. Il est intéressant de noter que la conductibilité du phosphore noir croît lorsqu'on le soumet à une pression extérieure et atteint un maximum pour une pression de 23 000 kg/cm². Ceci serait dû à ce que le rapprochement des atomes dans le réseau cristallin provoquerait une augmentation du recouvrement des nuages électroniques avec apparition d'une structure à caractère métallique.

Les variétés blanche et rouge du phosphore ne sont pas conductrices de courant (résistivité de 10^{11} ohm). Le phosphore rouge (ou violet) possède une structure polymère.

Les propriétés chimiques de l'arsenic et de l'antimoine témoignent d'un renforcement du caractère métallique, perçant faiblement chez le phosphore. L'arsenic forme deux acides faibles, $HAsO_2$ et H_3AsO_4; l'arsenic trivalent peut former des composés s'apparentant aux sels, mais qui s'hydrolysent, sont volatils et contiennent des liaisons covalentes; en qualité d'exemple, on pourrait citer le chlorure d'arsenic $AsCl_3$. A l'état cristallin le recouvrement des orbitales électroniques des atomes d'arsenic se manifeste nettement. L'éclairement ou l'échauffement provoque la transformation de la variété jaune de l'arsenic en arsenic métallique.

L'antimoine est un élément à caractère métallique. Notons que la variété vitreuse amorphe de l'antimoine est à tel point instable qu'elle se transforme avec explosion en antimoine métallique. Les acides de l'antimoine sont très faibles, presque insolubles dans l'eau. Ses sels s'hydrolysent avec formation de l'ion antimonyle SbO^+.

Le bismuth est un métal typique. Les tentatives entreprises pour isoler l'acide bismuthique en traitant les bismuthates par l'acide nitrique ne permirent d'obtenir que du pentoxyde hydraté, qui se décompose partiellement avec dégagement d'oxygène.

Pour les éléments du sous-groupe du vanadium la valence caractéristique est cinq et leurs pentoxydes manifestent un caractère acide. On connaît cependant de nombreux composés dans lesquels ces éléments figurent avec une valence plus faible, bien qu'à mesure de la

croissance du numéro atomique l'aptitude à former des composés où l'élément présente une valence inférieure à cinq diminue.

Le vanadium, niobium, tantale et protactinium sont des métaux et on ne les trouve donc jamais à l'état d'anions dans des corps composés, comme c'est le cas des éléments du sous-groupe de l'azote. C'est le protactinium qui est le plus métallique. Le vanadium se caractérise par une très grande dureté et un point de fusion élevé (1 715 °C) ; il est à noter que son point de fusion augmente considérablement par addition de carbone. Ce métal est inaltérable à l'action de l'humidité, de l'air, des alcalis, des acides (non oxydants). De faibles additions (dixièmes de p. cent) de vanadium améliorent les propriétés mécaniques des aciers, les rendant résistants aux chocs, ce qui explique l'utilisation d'aciers au vanadium dans la construction automobile, par exemple.

Aux états de valence inférieurs le vanadium se comporte comme un élément faiblement basique, tandis qu'aux états supérieurs il se comporte comme un élément faiblement acide. Les oxydes de vanadium présentent une activité catalytique dans les réactions d'oxydation et d'hydrogénation.

5. Les éléments du groupe VI

Le sous-groupe principal du groupe VI comporte les éléments suivants: oxygène, soufre, sélénium, tellure et polonium. Les quatre premiers éléments sont appelés chalcogènes.

Les configurations électroniques de ces éléments se caractérisent par la présence de six électrons sur les orbitales *s* et *p* externes dont la formule électronique est ns^2p^4 : O — $2s^2p^4$; S — $3s^2p^4$; Se — $4s^2p^4$; Te — $5s^2p^4$; Po — $6s^2p^4$.

La force avec laquelle ces électrons sont attachés aux atomes décroît lorsqu'on progresse de l'oxygène vers le polonium et les caractères métalloïdes des éléments diminuent donc dans le même sens. L'oxygène est un élément typiquement non métallique, tandis que le polonium appartient à la classe des corps métalliques.

Les électrons périphériques de l'atome de polonium sont faiblement attachés au reste de l'atome, de sorte que dans le réseau cristallin ils ne sont plus fixés à un ion donné et s'y déplacent librement, déterminant ainsi sa conductibilité électrique. L'évolution des propriétés physico-chimiques des corps simples de ce groupe illustre l'affaiblissement progressif de leur caractère non métallique à mesure que croît la masse atomique.

On remarquera notamment la diminution de la valeur du potentiel d'ionisation depuis 13,61 eV pour l'oxygène jusqu'à 8,43 eV pour le polonium. On constate que l'affinité électronique diminue également. Ce caractère général de la variation des propriétés déterminée par l'accroissement des rayons atomiques et du nombre de couches électroniques internes est à la base des modifications des caractères chimiques, notamment de la variation de la valence (degré

d'oxydation) des éléments du sous-groupe considéré, cette dernière passant de 2 pour l'oxygène à 4 et 6 pour les éléments plus lourds.

Dans la suite S, Se, Te on constate une diminution de la fonction acide et de la stabilité des hydrures. Les valences supérieures du soufre, du sélénium et du tellure correspondent aux acides forts.

L'oxygène (à l'état liquide et solide) et le soufre sont des corps diélectriques. Dans le sélénium les électrons sont attachés à l'atome bien moins solidement et on constate que sous l'action de la lumière la conductibilité du sélénium augmente (photoconductibilité) du fait que l'énergie des photons est suffisante pour augmenter le nombre d'électrons participant au transport de courant électrique. La conductibilité du tellure est près d'un million de fois plus grande que celle du sélénium ; la conductibilité de ces deux corps simples croît avec la température conformément à leur caractère semiconducteur. Le polonium par contre se comporte comme un métal et sa conductibilité électrique décroît à mesure que la température augmente.

Parmi les éléments du groupe VI c'est l'oxygène qui est l'élément le plus important. En effet, si on évalue le nombre d'atomes des différents éléments rentrant dans la constitution de notre planète, l'oxygène occupe la première place. Le rôle majeur qu'il joue dans l'existence de la matière vivante ne s'imposa que progressivement. La Vie apparut et se développa tout d'abord dans une atmosphère dépourvue d'oxygène et ce n'est que du fait de l'apparition des végétaux que l'atmosphère s'enrichit progressivement d'oxygène *).

La caractéristique la plus importante de la molécule d'oxygène est son inertie chimique. L'oxygène peut se trouver pendant toute une journée en contact avec des corps aussi facilement oxydables que le sont le silane ou la vapeur de phosphore sans que l'on arrive à observer la moindre réaction (N. Sémionov). La réaction ne commence que lorsque sont créées les conditions propices à la formation de radicaux —O— ou R—O—O— qui sont capables d'initier une oxydation en chaîne. Lorsqu'une réaction en chaîne s'est déclenchée, l'oxydation progresse rapidement, dans certains cas avec accélération pouvant mener à l'explosion. La stabilité de la molécule d'oxygène et les grandes énergies d'activation qu'exigent les réactions auxquelles elle participe font qu'un grand nombre de réactions d'oxydation thermodynamiquement possibles aux basses températures ou à la température ambiante ne peuvent s'y produire à une vitesse mesurable.

On connaît cependant un grand nombre de catalyseurs tels les oxydes de métaux de transition ou les complexes protéiques, les oxydases, qui peuvent accélérer notablement les réactions d'oxydation. Nous voyons donc que l'oxygène bien qu'étant chimiquement peu actif, son activité chimique peut être contrôlée par des moyens convenables. C'est là probablement que réside la raison pour laquelle l'oxygène assume les fonctions du principal constituant des processus

*) Une autre source d'oxygène furent les réactions photochimiques de la décomposition des molécules d'eau dans les couches supérieures de l'atmosphère.

fournissant de l'énergie aux cellules vivantes. Dans bien des cas les oxydations par oxygène s'effectuent par l'intermédiaire de l'eau oxygénée, et ceci explique les vitesses faibles des réactions d'oxydation. En effet, les potentiels des réactions assurant la réduction de l'oxygène à l'état d'eau oxygénée sont peu importants. En solution acide on trouve pour la réaction $O_2+2\bar{e}+2H^+=H_2O_2$ la valeur $E_0 = 0,68$ V (en solution alcaline, d'après V. Bagotski, $E_0 =$ $= -0,045$ V); la réaction de formation de l'eau oxygénée est lente et détermine donc la faible vitesse de la réaction d'oxydation.

La valence de l'oxygène est deux. Cela est dû à ce que l'atome d'oxygène comporte deux électrons célibataires sur les orbitales p: $2s^2\ 2p^2\ 2p\ 2p$, de sorte que par son interaction avec d'autres atomes il peut former deux paires électroniques sans qu'aucune excitation préalable soit nécessaire. Si d'autre part on s'évertuait à forcer l'oxygène, faisant partie d'une molécule d'eau, par exemple, et possédant déjà huit électrons dans la couche $n = 2$, à manifester une valence plus élevée, il faudrait non seulement réorienter le spin de l'électron de l'une des paires électroniques, mais aussi faire passer un électron sur un niveau de nombre quantique $n = 3$. En effet, selon le principe de Pauli, la deuxième couche électronique ne peut comporter que huit électrons caractérisés par des nombres quantiques différents. Or, pour faire passer un électron dans une couche électronique caractérisée par un nombre quantique supérieur, il faut dépenser une énergie fort importante (210 kcal/mole); l'oxygène ne manifeste donc qu'une valence égale à deux. La situation est toute différente pour ses homologues, le soufre par exemple. L'atome de soufre comporte six électrons dans une couche qui peut en comporter dix-huit. Aussi, pour que cet atome puisse manifester une valence supérieure à deux, il faut bien assurer l'excitation d'un électron, mais l'énergie correspondante sera bien plus faible (c'est pour cette raison que le soufre peut assumer les valences 2, 4 et même 6) que dans le cas de l'oxygène, puisque l'électron passe en état de même nombre quantique principal et ne varie que son nombre quantique l.

L'atome d'oxygène se comporte donc comme un biradical et est doué de propriétés paramagnétiques. L'activité chimique de l'oxygène atomique est très grande, aussi on ne le trouve que rarement. L'atome d'oxygène possède deux électrons à spins parallèles, aussi le spin de l'atome est-il égal à l'unité; $1/2 + 1/2 = 1$. L'oxygène ordinaire est composé d'atomes se trouvant à l'état triplet, aussi peut-on représenter la molécule d'oxygène « triplet » par le symbole $(\uparrow\uparrow)O_2$. On dispose actuellement de données se rapportant à une variété d'atomes d'oxygène dont les deux électrons sont situés sur une même orbitale et dont les spins sont antiparallèles. Le spin résultant de l'atome de cet oxygène « singulet » est donc nul. L'oxygène « singulet » dont le symbole est $(\uparrow\downarrow)O_2$ est diamagnétique, puisque tous ses électrons sont appariés. Cette variété d'oxygène possède une plus grande réserve d'énergie (de 23 kcal/mole) que l'oxygène « triplet » ordinaire. La valeur de cette différence d'énergie permet de se faire une idée

du gain d'énergie réalisé lorsque les électrons de spins parallèles sont placés sur des orbitales distinctes (dégénérées). L'oxygène singulet se trouve dans un état métastable; pour qu'il puisse se transformer en oxygène triplet plus stable, il ne suffit pas de communiquer de l'énergie à la molécule $(\downarrow\uparrow)O_2$, la transformation ne peut se produire que par collision de molécules:

$$(\uparrow\downarrow)O_2+(\uparrow\downarrow)O_2 \rightleftarrows (\downarrow\downarrow)O_2+(\uparrow\uparrow)O_2+h\nu,$$

car il est nécessaire que la multiplicité de spin soit conservée. Au cours de cette transformation, de l'énergie se dégage (luminescence rouge-orange). La transformation inverse de l'oxygène triplet en oxygène singulet se produit à la suite d'une absorption d'énergie lumineuse; la couleur bleu clair de l'oxygène liquide est due à une absorption de lumière qui se produit du fait du passage de l'état triplet à l'état singulet. On connaît des corps composés renfermant l'oxygène singulet, des composés oxygénés des diènes par exemple.

Dans les réactions d'oxydation les molécules d'oxygène fixent des électrons situés dans les orbitales antiliantes. Lorsque le nombre de ces électrons augmente, la liaison entre atomes d'oxygène devient plus faible et la distance interatomique augmente.

L'atome d'oxygène ne cède son électron que difficilement, cependant dans les couches supérieures de l'atmosphère on peut déceler la présence d'ions O^+ qui se sont formés sous l'influence du rayonnement solaire.

Par un choix convenable des conditions expérimentales on arrive à produire des corps composés renfermant le cation O_2^+ (cation dioxygényle). Parmi les réactions donnant lieu à la formation de composés dioxygényles, notons la réaction de PtF_6 avec l'oxygène. Le fluorure de platine attire les électrons vers lui avec une telle force qu'il arrive à les enlever aux atomes d'oxygène, ce qui fournit $O_2^+(PtF_6)^-$ dans lequel le degré d'oxydation du platine n'est que de cinq.

L'énergie nécessaire pour dissocier une molécule O_2 en atomes vaut 117 kcal/mole et est donc importante. De ce fait l'oxygène réagit-il avec différents corps tout en maintenant une liaison entre ses atomes, c.-à-d. qu'il forme des composés renfermant le groupe —O—O—; ce groupe est le peroxyde. On obtient, par exemple, des peroxydes dans l'oxydation des métaux alcalins, des hydrocarbures, des lipides, etc. Les peroxydes jouent un rôle très important dans le déroulement des réactions en chaîne dans l'oxydation lente de différentes substances, en particulier des hydrocarbures. En solution aqueuse, la fixation d'un électron se réalise avec la participation des molécules d'eau et conduit à la formation de l'anion HO_2^- et de l'hydroxyle OH^-. En milieux non aqueux ne renfermant pas de protons, on obtient des ions O_2^-.

Le rôle biologique de l'oxygène est dans une large mesure déterminé par sa capacité de fixer solidement les électrons. Les produits d'alimentation des organismes renferment des substances dont les

molécules possèdent des électrons occupant des niveaux énergétiques plus élevés que dans l'oxygène. De ce fait la capture des électrons de produits alimentaires (glucides, lipides et, dans le cas de certaines bactéries, des corps minéraux tels le sulfure d'hydrogène, le méthane et même le fer) par l'oxygène dégage de l'énergie, qui peut être utilisée par l'organisme dans ses déplacements, les synthèses chimiques, etc. Avant l'apparition de l'oxygène dans l'atmosphère, ce sont d'autres oxydants qui jouèrent le rôle d'accepteurs d'électrons, et les formes de la Vie étaient alors anaérobies. Le développement de la photosynthèse et l'enrichissement concomittant de l'atmosphère en oxygène donnèrent lieu à l'apparition dans les organismes vivants de catalyseurs (oxydases) facilitant la fixation des électrons par les molécules d'oxygène. L'utilisation de l'oxygène pour la respiration d'organismes initialement anaérobies favorisa inévitablement l'évolution et le perfectionnement des organismes vivants.

En plus de sa forme la plus répandue, la molécule diatomique O_2, l'oxygène présente également sa variété allotropique, l'ozone, dont la molécule contient trois atomes (O_3). Le point de fusion de l'ozone est —192 °C et le point d'ébullition —110 °C.

L'ozone est diamagnétique et renferme des électrons qui sont liés moins solidement que dans la molécule d'oxygène. On en trouve une indication dans la coloration, qui est bleue à l'état liquide et noir violacé à l'état solide; en outre, son pouvoir oxydant est plus grand que celui de l'oxygène. A l'état gazeux l'ozone se présente sous forme d'un gaz bleuâtre ayant une odeur caractéristique.

On obtient l'ozone à partir de l'oxygène sous l'effet de décharges électriques douces, ainsi que lors de l'oxydation de l'eau par le fluor. Dans les couches supérieures de l'atmosphère l'ozone se forme à partir de molécules d'oxygène sous l'action de rayons ultraviolets:

$$3O_2 + h\nu = 2O_3, \qquad \Delta H^0_{298} = -34 \text{ kcal/mole}.$$

Cette réaction joue un rôle important dans la réduction du flux de rayons ultraviolets du Soleil atteignant la surface de la Terre. A l'état liquide, l'ozone est instable et explose parfois. Dans les réactions d'oxydation auxquelles il participe, un seul des atomes fixe des électrons et les deux autres forment une molécule O_2. Les réactions d'oxydation par l'ozone sont catalysées par les oxydes métalliques et, selon C. Papko, l'oxydation par l'ozone de l'ammoniac en milieu non aqueux peut être utilisée pour la production industrielle du nitrate d'ammonium. Les potentiels des réactions entre l'ozone et l'eau sont très importants:

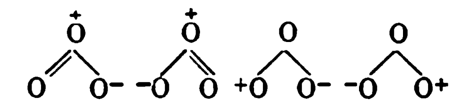
en milieu acide:

$$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = O_2 + H_2O, \qquad E_0 = 2{,}07 \text{ V},$$

en milieu basique:

$$O_3 + H_2O + 2\bar{e} = O_2 + 2OH^-, \qquad E_0 = 1{,}24 \text{ V}.$$

La structure électronique des molécules d'ozone pourrait être représentée dans la méthode des doublets électroniques par les schémas suivants:



Chacun de ces schémas ne représente que les états limites que peut assumer la molécule d'ozone O_3. Aux basses températures (—196 °C), en irradiant une solution congelée de perchlorate de sodium par les rayons γ, on arrive à produire des radicaux O_3^+ dont l'existence a été démontrée par la méthode R.P.E. (V. Bélevski, L. Bougaenko).

Les molécules diatomiques de soufre, c.-à-d. analogues aux molécules d'oxygène, n'apparaissent qu'en phase vapeur aux températures élevées. Ces molécules sont en fait des biradicaux. Comparée à l'oxygène, la liaison entre les atomes de soufre dans la molécule, assurée par les électrons célibataires, est plus faible et de ce fait le caractère du biradical se manifeste plus clairement. Ceci explique la tendance que manifeste le soufre à la polymérisation, c.-à-d. à la formation de longues chaînes d'atomes. Aux basses températures les molécules de soufre se présentent sous forme de cycles fermés comportant huit atomes. A chaud la couleur et la viscosité changent: tout d'abord apparaît un liquide jaune clair qui, à mesure de l'élévation de la température, devient de plus en plus sombre et de plus en plus visqueux, à tel point que le liquide n'arrive plus à s'écouler de l'éprouvette, ensuite la viscosité diminue et à 444,4 °C, le soufre entre en ébullition. Ce comportement doit être attribué à ce que par élévation de température les molécules cycliques se rompent et se trouvent remplacées par des chaînes polymères. Une étude par la R.P.E. permet de constater que cette transformation correspond à l'apparition de radicaux libres.

Les molécules dimères de soufre sont paramagnétiques, tout comme le sont les molécules d'oxygène, tandis que les molécules cycliques à huit électrons sont diamagnétiques. Sous très forte pression (de l'ordre de cent mille atmosphères) les nuages électroniques des atomes de molécules voisines se recouvrent et le soufre acquiert des propriétés métalliques. Ce phénomène de « métallisation » s'observe dans le cas de tous les éléments métalloïdes (phosphore, iode, etc., voir ci-dessus).

Le sous-groupe latéral du groupe VI comporte les métaux de transition: chrome, molybdène, tungstène, uranium. La carapace électronique de ces éléments se caractérise par l'existence d'une couche *d* incomplète, les atomes de chrome et de molybdène possédant chacun un électron *s* célibataire et l'atome de tungstène une paire d'électrons ($6s^2$). Les formules des couches périphériques sont: Cr $3d^54s$, Mo $4d^55s$, W $4f^{14}5d^46s^2$.

Par leurs propriétés chimiques et physiques les plus générales,

le chrome, molybdène et tungstène sont des métaux; ils ont des températures de fusion élevées, ont une grande dureté, mais se laissent bien travailler (laminage, emboutissage, etc.). Ils jouent un rôle important dans la métallurgie et sont utilisés aussi bien à l'état pur qu'en qualité d'additions d'alliage des aciers spéciaux. On connaît un grand nombre d'alliages contenant ces éléments, car pratiquement ils forment des alliages avec tous les autres métaux.

Ces éléments sont chimiquement inactifs, ils ne s'altèrent pas à l'air, ne réagissent pas avec l'eau. Ils n'entrent en réaction avec l'oxygène, les halogènes, le soufre, l'azote, le phosphore, le silicium, etc.. que par élévation de température. L'acide nitrique concentré oxyde rapidement la surface de ces métaux et la couche d'oxyde ainsi formée protège le métal contre toute action ultérieure de l'acide: on dit que le métal est passivé. Les composés de ces métaux sont colorés et le plus souvent non volatils.

Ils peuvent avoir différents degrés d'oxydation depuis II jusqu'à VI. Les degrés d'oxydation stables sont: pour le chrome III, V et VI, pour le molybdène IV et VI, pour le tungstène VI. Les oxydes inférieurs forment des sels par réaction avec les acides.

L'ion chrome divalent est un réducteur puissant, tandis que le chrome hexavalent, faisant partie de l'acide chromique ou dichromique, possède des propriétés d'oxydant. Les composés du chrome trivalent sont stables. V. Kazansky et Y. Petcherskaïa démontrèrent l'hypothèse de Iver et Reilly selon laquelle les catalyseurs alumochromiques contiennent des ions chrome pentavalents.

Il est digne d'intérêt de noter que les déterminations du 6e et du 7e potentiel d'ionisation fournirent pour le chrome les valeurs 96 et 167,7 eV; l'importance de ces valeurs rend absolument improbable l'existence d'ions hexavalents, bien qu'en réalité le degré d'oxydation égal à 6 soit un état stable du chrome et se réalise aisément. Le chrome affectionne plus particulièrement l'état d'ion trivalent. Les potentiels électrochimiques normaux sont pour le chrome —0,74 V, le molybdène —0,2 V, le tungstène +0,11 V.

L'uranium ne possède que deux états d'oxydation stables: IV et VI. Ses propriétés métalliques sont nettement prononcées, mais l'hydroxyde d'uranyle $UO_2(OH)_2$ se distingue du composé homologue du chrome, l'acide chromique $H_2C_7O_4$, par ses caractères amphotères. L'uranyle réagit avec les acides en donnant des sels. Un des traits caractéristiques de ces éléments est qu'ils ont tendance à former des sels dont la formule comporte une molécule d'oxyde métallique et plusieurs molécules d'anhydride de l'acide. Citons à titre d'exemple les dichromates, les trichromates et les sels de polyacides $H_2Cr_2O_7$ et $H_2Cr_3O_{10}$. Tous les éléments du sous-groupe possèdent l'aptitude à former des complexes avec l'eau, l'ammoniac, les amines, etc. Avec l'oxyde de carbone, le chrome, le molybdène et le tungstène forment des carbonyles stables de formule générale $Me(CO)_6$.

Le tungstène possède un point de fusion très élevé (3400 °C); les points de fusion des autres éléments sont plus bas; l'uranium pré-

sente le point de fusion le plus bas (1130 °C); l'uranium cristallise avec un réseau rhomboédrique, tandis que les deux autres métaux forment un réseau cubique centré.

6. Les éléments du groupe VII

Ce groupe comporte les éléments présentant un caractère métalloïde marqué: fluor, chlore, brome, iode et astate, ainsi que les métaux de transition: manganèse, technétium et rhénium. Les éléments fluor, chlore, brome et astate ont des couches électroniques périphériques de formule générale ns^2p^5 ($n = 2, 3, 4, 5, 6$). Les éléments manganèse, technétium et rhénium contiennent dans leurs couches périphériques 5 électrons d, de sorte que leurs formules électroniques sont respectivement: $4s^23d^5$, $5s^24d^5$, $6s^25d^5$. Le rhénium contient également une couche $4f$ incomplète qui comporte 14 électrons. Le fait qu'il ne manque qu'un seul électron pour compléter l'octet rend les atomes d'halogènes accepteurs d'électrons, donc oxydants puissants.

A mesure que le nombre d électrons internes croît, leur influence sur les caractères chimiques et physiques des halogènes devient plus marquée: le potentiel d'ionisation diminue et les indices propres aux métaux se précisent. De ce fait les éléments les plus légers, le fluor et le chlore, se comportent comme de véritables métalloïdes, tandis que l'iode et l'astate ressemblent à maints points de vue aux éléments métalliques.

Le fluor possédant le plus petit rayon atomique et sept électrons de valence est un élément typiquement non métallique doué de puissant pouvoir oxydant. C est la raison pour laquelle on ne trouve pas dans la nature du fluor libre alors qu'on peut rencontrer de traces d'iode libre. Ces mêmes particularités déterminent le comportement des halogènes vis-à-vis de l'hydrogène ou de l'oxygène.

Le fluor réagit très violemment avec l'hydrogène, tandis que l'iode ne réagit avec l'hydrogène que lentement et l'hydrure d'iode se décompose sous l'effet d'actions physiques faibles (éclairement, échauffement).

Les composés oxygénés de l'iode et de l'astate sont les plus stables.

Dans les conditions ambiantes, le fluor et le chlore sont des gaz, d'un jaune pâle; le brome est un liquide lourd, de couleur brun-rouge; l'iode et l'astate sont des corps solides de couleur noir violacé.

L'accroissement de l'absorption des radiations lumineuses dans le visible du spectre, qui détermine l'intensification de la coloration lorsqu'on passe du fluor à l'astate, est dû à l'augmentation du nombre de couches électroniques et à la diminution de la différence d'énergie entre niveaux électroniques voisins.

En dessous de leur température de fusion les halogènes cristallisent en formant des réseaux moléculaires.

En ce qui concerne les propriétés chimiques des éléments du groupe VII, on note les particularités suivantes: ils sont volatils, forment

des molécules diatomiques (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) et des ions électronégatifs du type Hal^- dans leurs composés avec des métaux et établissent des liaisons covalentes (VCl_5, $TiCl_4$ par exemple) avec les métaux de transition.

Tous les halogènes se combinent à l'hydrogène pour donner des composés du type HalH, dont les solutions aqueuses sont fortement acides.

Les éléments fluor, chlore, brome et iode ont été étudiés en détail, mais on ne dispose que de peu de données sur les propriétés de l'astate, bien qu'on puisse prédire ses principaux caractères chimiques: l'astate doit présenter des propriétés métalliques peu prononcées et ressembler à l'iode.

Les propriétés qui caractérisent les molécules des éléments du sous-groupe principal (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) se retrouvent chez les molécules plus compliquées qui sont des dimères. Par exemple, le dicyanogène $(CN)_2$, le dithiocyanogène $(SCN)_2$, l'azidocarbodisulfure $(SCSN_3)_2$ ressemblent beaucoup aux halogènes; aussi les appelle-t-on souvent des pseudo-halogènes. Les pseudo-halogènes forment des sels renfermant des ions négatifs [$Fe(SCN)_3$ par exemple], sont volatils, donnent des acides du type halogénohydrique.

Le fluor et le chlore sont assez répandus dans la nature à teneurs presque identiques (de l'ordre de 0,2 % atomique); la teneur en brome et en iode est beaucoup plus faible ($3 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-6}$ %). Le fluor joue un rôle déterminé dans les processus biologiques (sa présence dans l'eau potable par exemple est nécessaire pour maintenir en bon état les dents, car l'émail des dents renferme du fluorure de calcium).

Les tissus biologiques renferment une concentration relativement importante de chlore (ions chlore) dont les fonctions sont assez variées: activation des enzymes, transmission des impulsions nerveuses, etc. Les fonctions biologiques du brome sont mal connues, tandis que celles de l'iode sont importantes puisqu'il est un des constituants de l'hormone thyroïdienne, la thyroxine, qui détermine les vitesses des processus d'oxydation dans l'organisme.

Les halogènes qui, tout en étant des représentants typiques des éléments non métalliques, manifestent une activité chimique tellement intense qu'ils se combinent pratiquement avec tous les autres éléments (à l'exclusion de quelques gaz inertes); c'est une excellente occasion pour voir de plus près l'influence de la structure électronique sur les propriétés chimiques des corps considérés. Tous les halogènes cherchent à gagner un électron, mais l'affinité électronique diminue en allant du fluor à l'iode. Une estimation quantitative de l'affinité est fort difficile à réaliser et les valeurs numériques dues à Pauling ne représentent que des ordres de grandeurs. Les affinités électroniques ont, d'après Pauling, les valeurs suivantes: fluor 94, chlore 92,5, brome 87,1 et iode 79,3 kcal/mole.

En milieu acide le potentiel du système ions fluor-molécules de fluor est particulièrement grand. La réaction

$$F_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2HF$$

se caractérise par un potentiel $E_0 = 3{,}6$ V. De ce fait le fluor arrive à gagner les électrons appartenant à n'importe quel autre élément ou ion, notamment à l'ion oxygène, ce qui se manifeste par un dégagement d'oxygène lorsque le fluor vient en contact avec l'eau. Le fluor est l'un des éléments les plus intéressants du système périodique. Son extraordinaire activité retarda sa découverte et rendit difficile l'étude de ses propriétés; cependant, on parvint petit à petit à surmonter toutes les difficultés et on découvrit alors que cet élément, dont les réserves dans l'écorce terrestre sont énormes, était digne d'intérêt à tous les points de vue. Certains composés fluorés trouvèrent leur application en qualité de réfrigérants, de polymères stables, de catalyseurs dans les synthèses organiques, de lubrifiants ne s'altérant pas pendant de longues périodes, d'insecticides et de fungicides, de colorants possédant des teintes très pures, etc.

Les problèmes théoriques relatifs au fluor concernent principalement ses propriétés d'élément le plus électronégatif connu, ayant un faible rayon atomique et un petit nombre d'électrons internes. Le fluor donne naissance à des composés, dont certains sont exceptionnellement inertes, tels les fluocarbones, renfermant des liaisons C — F particulièrement solides. Ces composés ne s'oxydent que très difficilement et supportent, sans subir de décomposition, des élévations de température plus importantes que ne peuvent supporter les composés chlorés correspondants. L'inertie chimique de certains composés fluorés, tel le polytétrafluoréthylène, est telle que ce composé ne s'altère que si on le soumet à l'action du sodium fondu. Les fluocarbones sont plus denses que les dérivés chlorés correspondants, sans que leurs températures d'ébullition et leur volatilité s'en distinguent notablement.

En fait, en substituant dans les composés organiques le fluor à l'hydrogène, on crée une nouvelle branche de la chimie. Toute une série de combinaisons du fluor avec d'autres éléments possèdent des caractéristiques strictement individuelles. Les fluorures métalliques se dissolvent mal dans l'eau, à la différence des chlorures correspondants. D'autre part, les fluorures de métaux lourds où le métal exhibe sa valence supérieure, sont souvent gazeux ou fortement volatils. Ainsi, les composés fluorés de l'uranium s'avérèrent gazeux, ce qui permit de mettre au point un procédé pratique pour la séparation des isotopes de U.

La stabilité et l'activité chimiques des composés fluorés peuvent varier dans de larges limites; les composés organiques ne contenant qu'un seul atome de fluor sont peu stables; certains de ces composés, tel l'acide monofluoracétique, sont très toxiques. D'autre part, le fluoroforme CHF_3 est à tel point stable et inerte qu'on pourrait le substituer à l'azote atmosphérique, sans que les cobayes respirant dans cette atmosphère pendant plusieurs heures éprouvassent des conséquences nocives (MacBee, 1947).

Ce sont cependant les recherches portant sur les propriétés des fluorures de métaux de transition qui contribuèrent énormément

à l'extension de nos connaissances du fluor. Il apparaît que les fluorures de cobalt CoF_3, d'argent AgF_2 et de manganèse MnF_3, donc des métaux possédant des potentiels d'oxydo-réduction relativement élevés:

Co^{2+}/Co^{3+}	1,84
Ag^{+}/Ag^{2+}	1,98
Mn^{2+}/Mn^{3+}	1,51

peuvent être utilisés en qualité d'agents fluorants, du fait qu'ils sont capables de détacher un atome de fluor actif. Ces réactions peuvent être représentées de la manière suivante:

$$4CoF_3 + \rangle CH_2 \rightarrow CF_2 + 4CoF_2 + 2HF$$

On connaît différents procédés de préparation des dérivés fluorés: dilution avec de l'azote d'un mélange des vapeurs d'hydrocarbures et de fluor (la dilution sert à adoucir l'action du fluor), puis réaction avec des copeaux de cuivre recouverts d une pellicule de fluorure d'argent.

Le chlore et les composés chlorés ont fait l'objet d'études très poussées; le chlore est utilisé depuis longtemps dans la production industrielle et le sel de cuisine est un produit aussi indispensable à la vie que le sont les vitamines et les protéines. A l'état libre le chlore manifeste une activité chimique un peu plus faible que celle du fluor. Cependant, l'énergie de liaison des atomes de chlore dans la molécule est plus haute que dans la molécule de fluor. Ceci est probablement dû à ce que l'atome de fluor ne possède aucune orbitale *p* vacante, tandis que le chlore, ayant trois couches électroniques, renferme de telles orbitales dans la couche à $n = 3$. En effet, dans cette couche ($n = 3$) de l'atome de chlore on trouve deux orbitales occupées avec un nombre quantique $l = 0$ (à deux électrons *s*) et $l = 1$ (à cinq électrons), mais les orbitales pour lesquelles $l = 2$ sont vacantes. La transition d'électrons des orbitales occupées d'un atome de chlore sur les orbitales non remplies d'un autre atome de chlore (liaison dative) conditionne le renforcement de la solidité de la molécule diatomique de chlore.

Ces mêmes orbitales vacantes permettent à l'atome de chlore de passer à l'état excité dans lequel une des paires d'électrons *p* se partage et un de ces électrons saute sur l'orbitale *d*. Un atome excité peut présenter une valence trois, qui s'observe, par exemple, dans le chlore trifluoré ClF_3. Par la valeur de son électronégativité le chlore vient aussitôt après le fluor et l'oxygène. C. Astakhov fait remarquer que l'on devrait assigner au chlore une électronégativité inférieure à celle de l'azote, bien que l'on admette généralement que celle-ci est égale à trois pour ces deux éléments. Le fait est que le chlorure d'azote donne par hydrolyse de l'ammoniac et de l'acide hypochloreux:

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HClO$$

On estime que dans la molécule d'ammoniac l'atome d'azote porte une charge négative supplémentaire, tandis que dans l'acide hypochloreux le chlore est électropositif et puisqu'il ne se produit aucune oxydation lors de l'hydrolyse, on devrait attribuer aux atomes d'azote et de chlore dans la molécule de chlorure d'azote des charges de même signe, et donc l'azote est plus électronégatif que le chlore.

Le chlore réagit énergiquement avec de nombreux éléments métalliques et non métalliques; le phosphore et l'antimoine brûlent dans une atmosphère chlorée. La très vive tendance à réagir avec l'hydrogène fait que certains composés organiques, tels les terpènes, s'enflamment au contact du chlore en donnant du gaz chlorhydrique et du noir de carbone. La réaction entre le chlore et l'hydrogène fut l une des premières à être utilisées pour l'étude des réactions en chaîne photochimiques. Cette réaction peut être initiée par les radiations lumineuses, car les quanta de lumière dissocient les molécules de chlore en atomes (radicaux).

Les composés oxygénés du chlore sont instables, endothermiques et se décomposent souvent en détonant sous l'action d'un faible échauffement; l'élévation de température contribue à restituer au chlore l'électron capté par l'oxygène. Le traitement industriel des composés du chlore, des chlorures de sodium en premier lieu, est une des branches les plus développées de l'industrie chimique, qui est étroitement liée à l'industrie des matières plastiques — polychlorure de vinyle, siloxanes, etc.

Le brome manifeste une grande réactivité chimique, qui est due, d'une part, à ce que l'énergie de liaison de sa molécule est plus petite que celle des molécules de chlore et, d'autre part, à ce que le brome est généralement utilisé à l'état liquide, donc dans des conditions d'une grande concentration.

La couche électronique à $n = 4$ de l'atome de brome comporte des orbitales d vacantes, qui peuvent être occupées par un ou deux électrons p, de ce fait le brome peut assumer les valences 1, 3 et 5. Dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux le brome est monovalent, avec le fluor il forme des composés où il est tri et pentavalent (BrF_3, BrF_5).

L'électronégativité du brome (2,8) est inférieure à celle du chlore et du fluor; dans la majorité des cas le brome établit dans ses composés des liaisons covalentes avec ses partenaires; il ne forme des liaisons ioniques qu'avec les atomes de métaux alcalins et alcalinoterreux. Les composés oxygénés du brome sont très instables et ne peuvent exister qu'aux basses températures. Cependant, l'acide bromique $HBrO_3$ est plus stable que l'acide chlorique $HClO_3$. L'anion brome, grâce à son grand rayon ionique et à l'existence de nombreuses couches électroniques internes, ne retient que faiblement son électron, aussi dans les composés complexes peut-il se comporter comme donneur d'électrons (dans la molécule d'acide auribromhydrique par exemple).

L'iode comporte un plus grand nombre d'électrons que le brome

et ses atomes comportent des orbitales *d* vacantes, dont l'énergie n'est pas très différente de l'énergie des orbitales *p*. Dans l'atome d'iode trois électrons *p* peuvent passer sur les orbitales *d*, et de ce fait, en plus de sa valence normale égale à 1, l'atome d'iode peut présenter les valences 3, 5 et 7 (on connaît l'iode heptafluoré). En outre, l'attachement lâche des électrons périphériques autorise la manifestation de caractères métalliques (on connaît des sels formés par réaction de l'iode avec des acides).

L'électronégativité de l'iode (2,4) est inférieure à celle du carbone, aussi les liaisons iode-carbone sont-elles différentes de celles du carbone avec le chlore et le fluor; dans ces liaisons l'iode doit être électropositif (C. Astakhov).

L'iode réagit assez énergiquement avec les métaux; le sodium s'enflamme au contact de la vapeur d'iode; avec de la poudre d'aluminium l'iode ne conduit à l'inflammation qu'en présence de traces d'eau. Avec l'oxygène l'iode forme des oxydes stables. La liaison relativement faible des électrons périphériques dans l'atome d'iode fait que dans certains cas l'iode se comporte comme un cation; l'importance des fonctions biologiques de l'iode est actuellement attribuée à la capacité des atomes d'iode de porter une charge positive.

L'astate, d'après ce que l'on en sait actuellement, manifeste des caractères essentiellement métalliques bien qu'à l'instar de l'iode il soit soluble dans le sulfure de carbone. Il peut présenter deux valences caractéristiques: —1 dans ses composés avec les métaux et +5 dans ses composés oxygénés. L'isotope de l'astate ^{219}At a une période égale à 7,5 heures environ; certains de ses isotopes (on en connaît 10) sont naturels.

Le manganèse peut se présenter avec toute une série de valences: 2, 3, 4, 5, 6 et 7, bien que les composés stables correspondent aux valences 2, 4 et 7 *). Les degrés d'oxydation supérieurs (6 et 7) font apparaître le caractère acide; le manganèse tétravalent est amphotère, tandis que la forme divalente donne des composés à fonction basique.

Dans les composés où il apparaît avec un degré d'oxydation égal à 7 (acide permanganique $HMnO_4$, permanganates, anhydride permanganique Mn_2O_7), le manganèse présente des similitudes avec le chlore (acide perchlorique $HClO_4$, anhydride perchlorique Cl_2O_7), tandis que dans ses composés divalents il ressemble plutôt aux composés du fer. Les structures électroniques de ces éléments sont semblables: le manganèse qui comporte une couche incomplète $3d^5$ peut utiliser dans les liaisons les électrons $4s^2$ et cinq électrons $3d^5$ et présenter ainsi une valence maximale 7. Quant au rhénium, ses électrons $4d^5$ et $5d^5$ sont attachés au noyau plus faiblement, aussi se présente-il plus facilement avec ses valences supérieures.

---

*) Dans le cas de valences aussi élevées que 4, 5, 6 et 7, on ne peut supposer l'existence de liaisons ioniques dans la molécule. En effet, l'ion Mn^{7+} n'aurait pu se former dans $HMnO_4$ et ses sels, les liaisons y sont donc covalentes.

A la différence du fer, le manganèse métallique (pris à l'état de poudre fine) est susceptible de décomposer l'eau; le potentiel électrochimique normal du manganèse est égal à —1,1 V, donc il est notablement plus négatif que celui du fer (—0,43 V).

L'oxyde de manganèse supérieur (Mn_2O_7) correspond à un acide fort $HMnO_4$, qui n'est stable qu'en solution (jusqu'à la concentration 20 %) et qui se comporte comme un des plus énergiques oxydants.

Les composés correspondant à la valence 5, qui est une valence instable, sont obtenus en portant à 900 °C un mélange d'oxydes de manganèse et de baryum; ces composés sont colorés en bleu. On connaît les sels: $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$, $Ba_3(MnO_4)_2$ et d'autres.

Le rhénium se présente le plus souvent avec la valence 7; c'est donc sa valence caractéristique bien que l'on connaisse des composés où il apparaît avec des valences inférieures.

A la différence des permanganates, les sels de l'acide perrhénique $HReO_4$, les perrhénates, sont stables à chaud, ne possèdent que des propriétés faiblement oxydantes et leurs solutions aqueuses sont incolores. Les sels de $HReO_4$ sont colorés en rose.

Au cours de ces dernières années la chimie du rhénium se développe intensément. Ce métal est stable à l'air et ne commence à s'oxyder à l'air qu'à partir de 1000 °C. Il ne réagit ni avec l'hydrogène, ni avec l'azote. Il forme deux chlorures $ReCl_3$ et $ReCl_5$. Il se dissout dans l'acide nitrique, mais est insoluble dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique.

Le rhénium est utilisé en qualité de revêtement des contacts électriques en nickel, grâce à sa résistance à l'oxydation et à l'échauffement. Il est également utilisé dans des alliages spéciaux avec le tungstène, le chrome, etc.

Le technétium ressemble au rhénium. Les composés du technétium sont moins stables que les composés du rhénium, mais plus stables que ceux du manganèse.

7. Les éléments du groupe VIII

Dans ce groupe on trouve les éléments qui se situent dans les parties centrales des périodes longues. Les atomes de tous ces éléments ont des configurations électroniques semblables et il est donc tout indiqué de les subdiviser (B. Nekrassov) en triades: fer, cobalt, nickel; osmium, iridium, platine; ruthénium, rhodium et palladium.

Les configurations électroniques sont les suivantes:

première triade: $4s^2, 3d^6$; $4s^2, 3d^7$; $4s^2, 3d^8$
deuxième triade: $5s, 4d^7$; $5s, 4d^8$; $4d^{10}$
troisième triade: $6s^2, 5d^6$; $6s^2, 5d^7$; $6s^2, 5d^9$

Les atomes des éléments de la troisième triade comportent également une couche $4f$ incomplète renfermant 14 électrons. Dans cha-

cune de ces triades, à mesure que le numéro atomique croît, la couche *d* se complète et devient saturée pour le palladium ; à ce point de vue, le palladium est donc nullivalent.

Il est courant de réunir la deuxième et la troisième triade sous la désignation de métaux du groupe du platine et de les étudier séparément de la triade du fer. Ceci est justifié, car on constate des différences notables entre les propriétés de ces deux familles.

Dans le groupe du platine on note une similitude des propriétés entre les éléments se succédant à la verticale : le ruthénium ressemble à l'osmium, le rhodium est analogue à l'iridium et le palladium au platine. Aussi les étudie-t-on deux par deux :

Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Les degrés d'oxydation de ces éléments varient selon l'espèce, mais en général le degré maximum diminue lorsqu'on progresse de gauche à droite. Dans le sens vertical, la plus haute valence correspond aux éléments de numéros atomiques plus grands.

Dans la plupart de ses composés le fer apparaît avec les valences 2 et 3 ; ce n'est qu'à l'aide d'oxydants énergiques que l'on arrive à obtenir du fer hexavalent. Le cobalt est généralement divalent (l'ion trivalent ne se rencontre que dans les complexes), le nickel l'est également. Les degrés d'oxydation maximums de ces métaux sont égaux à 4 (dans les dioxydes). Le ruthénium et l'osmium peuvent atteindre les degrés d'oxydation 6 et même 8. Le rhodium est généralement trivalent, les degrés d'oxydation des autres éléments sont : iridium 4, palladium 2 et 4, platine 4 (le plus souvent).

La masse de l'atome de cobalt est plus grande que celle du nickel. D. Mendéléev connaissait bien cette particularité de la succession des éléments dans le tableau périodique, qui apparemment allait à l'encontre du principe même de la répartition des éléments selon les masses atomiques. Cependant, Mendéléev maintint cet ordre en se basant sur la similitude des éléments du groupe VIII dans le sens vertical. En fait, l'ordre de la croissance de la charge nucléaire correspond bien à l'ordre adopté par Mendéléev (cobalt-nickel).

Tous les métaux du groupe VIII se caractérisent par de faibles masses atomiques, par des températures de fusion élevées et une grande densité. Toutes ces propriétés témoignent de l'existence de fortes liaisons entre les atomes dans les réseaux cristallins de ces métaux, qui sont dues aux grandes valences métalliques de ces éléments (voir ci-dessus configuration électronique des métaux).

Une particularité importante du fer, cobalt et nickel est qu'ils sont ferromagnétiques.

Dans les atomes de ces trois métaux, la couche électronique *3d* n'est remplie que partiellement (elle comporte 6 électrons) et les spins de ces électrons ne se compensent pas mutuellement : cinq sont parallèles et un spin antiparallèle. Lorsque le rapport du diamètre

de l'atome au diamètre de la couche $3d$ partiellement vacante est supérieur à 1,5, le rapprochement mutuel des atomes fait surgir entre les électrons de la couche $3d$ de différents atomes des interactions que l'on caractérise par la valeur de l'intégrale d'échange, qui dans le cas présent est positive. Du fait de ces interactions, les spins des électrons d'une collectivité d'atomes de fer, de cobalt ou de nickel se disposent parallèlement *). Puisque chaque électron est porteur d'un moment magnétique, une orientation parallèle d'un grand nombre de spins donne lieu à l'apparition d'une aimantation spontanée. Cette propriété particulière est appelée *ferromagnétisme*. En dehors des trois éléments (fer, cobalt et nickel) sont ferromagnétiques certains alliages, même lorsque leurs constituants ne sont pas eux-mêmes ferromagnétiques.

Le fer est largement répandu dans l'écorce terrestre (1,5 % atomique) et l'existence d'énormes gisements de minerais de fer détermina dans une large mesure le sens de l'évolution de la technique. Si le fer était un élément disséminé ou était peu répandu, cela aurait posé non seulement le problème ardu de l'élaboration d'autres matériaux de construction à grande résistance mécanique et thermique, mais aurait également retardé l'avènement de l'électrotechnique, puisque les propriétés ferromagnétiques du fer et de ses alliages servirent de fondement à l'élaboration de générateurs, de moteurs, de transformateurs et autres équipements de l'électrotechnique. Pour la matière vivante cet élément est non moins important ; il est contenu dans les enzymes qui normalisent la décomposition du peroxyde d'hydrogène (catalase), l'oxydation par peroxyde d'hydrogène (la peroxydase), il forme tout un système de complexes cytochromes, grâce auxquels les électrons circulent à travers les cellules ; le fer entre dans la composition de l'hémoglobine et assure le transport des molécules d'oxygène nécessaire à la respiration cellulaire ; il participe encore à un grand nombre d'autres réactions chimiques dans les organismes animaux et végétaux. A ce dernier point de vue, le cobalt joue un rôle important. Le cobalt sous forme d'un composé complexe (la vitamine B_{12}) est un facteur extrinsèque de maturation des hématies. Le rôle biologique du nickel est encore peu connu, mais il est probable qu'il est bien moins important.

C'est la variabilité de la valence des éléments du groupe VIII qui détermine tout au moins partiellement leurs fonctions catalytiques. Les métaux du groupe de platine sont catalytiquement actifs vis-

---

*) Un phénomène analogue se retrouve dans les atomes de gadolinium, de dysprosium, de thulium, d'erbium, d'holmium et de terbium, mais le ferromagnétisme est dû dans ce cas à l'interaction des électrons de la couche f partiellement vacante. Les oxydes de métaux de transition sont antiferromagnétiques, ce qui correspond au fait que les spins des électrons des atomes métalliques sont répartis d'une façon ordonnée mais antiparallèlement. Dans l'oxyde de manganèse, par exemple, le spin de l'électron du cation manganèse est antiparallèle à tous ses voisins de la seconde coordinence, les cations Mn^{2+} étant séparés les uns des autres par les anions O^{2-}.

à-vis des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation ; le fer et le cobalt accélèrent les réactions entre le gaz carbonique et les molécules d'hydrogène dans le gaz à l'eau ; les ions fer et cobalt catalysent fort bien différentes réactions d'oxydation, le nickel à l'état finement dispersé accélère l'hydrogénation, etc.

La tendance à former des composés oxygénés dans chacune des séries des éléments du groupe VIII diminue à mesure que croît le numéro atomique ; ainsi, le fer s'oxyde beaucoup plus facilement que le nickel, tandis que le palladium et le platine ressemblent à ce point de vue à l'argent et à l'or.

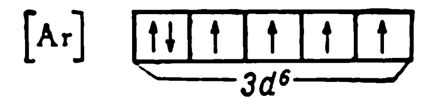
Les hydroxydes des métaux du groupe VIII sont des bases faibles et dans certains cas se comportent comme des amphotères. On connaît, par exemple, les sels de l'hydroxyde de fer, appelés ferrates, qui se forment en milieu fortement alcalin. L'affinité pour le soufre est particulièrement marquée et les métaux de ce groupe donnent des sulfures et des polysulfures stables, l'affinité croissant dans toutes les séries de la gauche vers la droite.

Les métaux du groupe VIII forment facilement des alliages et des composés intermétalliques bien que leurs solubilités mutuelles soient restreintes. Une propriété particulière de ces métaux est leur capacité d'absorber l'hydrogène qui est notamment forte dans le palladium et le platine ; il est vraisemblable que l'hydrogène absorbé se dissocie partiellement en atomes et présente dans cet état une grande réactivité chimique.

Tous les métaux du groupe VIII manifestent une tendance marquée à former des composés complexes avec les amines, les acides organiques, les oximes, etc. C'est précisément à l'état d'ions complexes que le fer et le cobalt assument leurs fonctions les plus importantes dans les systèmes biologiques.

Lors de la formation de complexes des métaux ferreux, des liaisons covalentes s'y établissent grâce à l'appariement des électrons de la couche périphérique de l'ion métallique et des électrons des ligands.

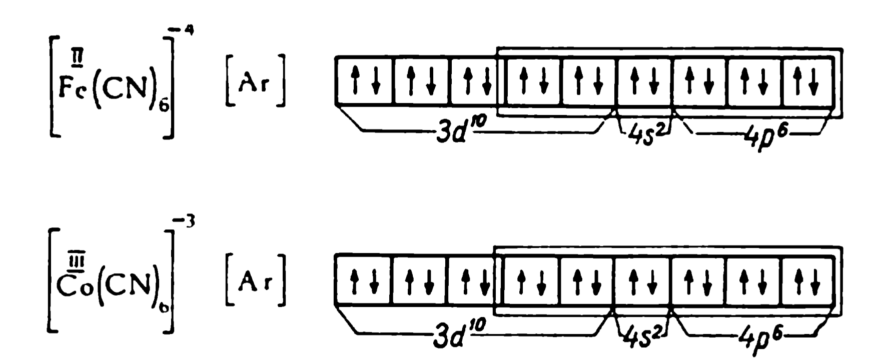
La configuration électronique des ions Fe^{+2}, CO^{+3}, Ni^{+4} peut être représentée par le schéma :



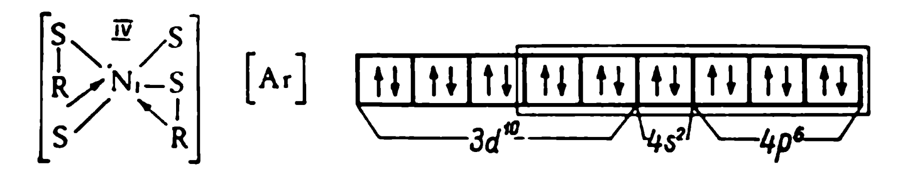
Le symbole [Ar] représente la carapace électronique de l'atome d'argon. On remarquera que chacun de ces ions comporte quatre électrons célibataires et que l'apparition d'électrons appariés mettrait en défaut la règle de Hund.

Si l'on associe aux ions fer et cobalt des groupes (CN par exemple) capables de céder deux électrons par groupe pour établir des liaisons avec ces ions, on obtient des ions complexes ne renfermant plus d'élec-

trons célibataires :



On peut obtenir un complexe analogue avec le nickel, en associant, par exemple, au sulfure NiS_2 de groupes RS où R est un radical organique capable de céder deux électrons :



Sur tous ces schémas le cadre marque les orbitales où se fixent les électrons des ligands.

8. Les éléments du groupe zéro

Les éléments du groupe zéro que l'on appelle également le groupe des gaz rares ou inertes (nobles) se trouvent aussi bien dans l'écorce que dans l'atmosphère terrestre. Leurs concentrations dans l'air vont de 10^{-6} (xénon) jusqu'à 0,932 % volumique (argon). Dans l'écorce terrestre c'est le radon qui présente la plus faible concentration ($4\cdot10^{-17}$ %). La teneur en xénon est déjà plus importante : $2{,}9\cdot10^{-9}$ %, celle du krypton est de $1{,}9\cdot10^{-8}$ % ; les teneurs en hélium et en néon sont à peu près identiques : $8\text{-}5\cdot10^{-7}$ % et enfin la teneur en argon atteint $3{,}5\cdot10^{-4}$ %.

Il est digne d'intérêt de remarquer que les gisements naturels de l'hélium se situent à proximité des réserves de gaz naturels accompagnant les gisements de pétrole.

Actuellement, on a tendance à classer les gaz rares dans le sous-groupe principal du groupe VIII ; la configuration électronique des gaz rares (à l'exclusion de l'hélium) se caractérise par la présence dans la couche périphérique de deux électrons *s* et de six électrons *p* : He $1s^2$; Ne $2s^22p^6$; Ar $3s^23p^6$; Kr $3d^{10}4s^24p^6$; Xe $4d^{10}5s^25p^6$; Rn $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$.

Par leurs propriétés physiques les gaz rares se caractérisent par de très bas points de fusion et d'ébullition. Le point de fusion de l'hé-

lium est proche du zéro absolu (—272,3 °C). A mesure que croît la masse atomique, les points de fusion et d'ébullition des gaz rares s'élèvent.

L'hélium à l'état liquide existe sous deux formes: hélium I et hélium II ; l'hélium I n'existe qu'au-dessus de 2,172 °K et l'hélium II au-dessous de cette température. La transformation de la forme I en forme II s'accompagne d'anomalies de la variation de la capacité thermique et d'autres propriétés. L'hélium II se caractérise par un ensemble de propriétés extraordinaires: il est superfluide, sa viscosité étant 10^4 fois plus faible que celle de l'hydrogène gazeux et sa

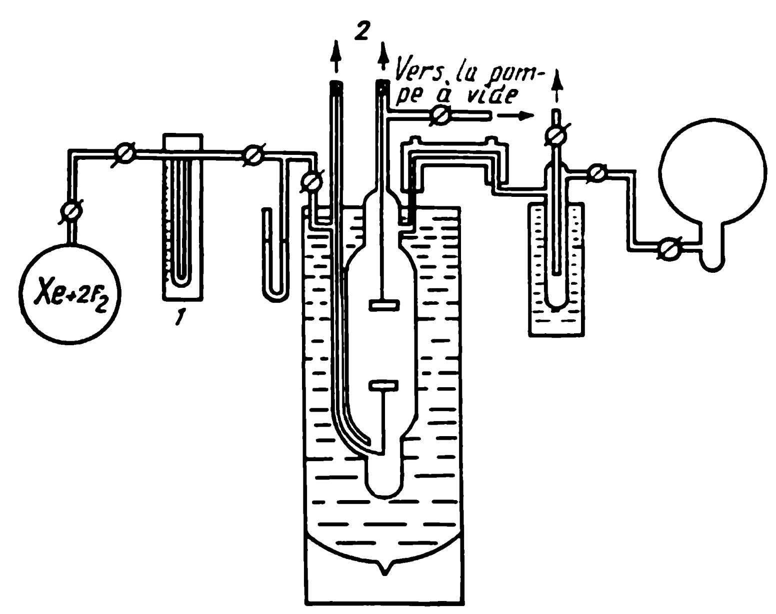


Fig. 75. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la préparation du fluorure de xénon sous l'action d'une décharge électrique :
1 — débitmètre; 2 — électrodes

conductibilité thermique est $3\cdot10^6$ fois plus grande que celle de l'hélium I. Ces remarquables propriétés se laissent interpréter en remarquant que du fait des faibles forces d'interaction atomique l'hélium reste encore liquide à des températures tellement basses (aux environs de 2 °K) que les distances interatomiques sont comparables à la longueur d'onde de de Broglie. Dans ces conditions l'hélium se comporte comme un liquide quantique dont le comportement est tout autre que celui des liquides ordinaires.

Certains métaux, tel le palladium, arrivent à absorber les gaz rares ; le palladium peut absorber 300 fois son volume d'argon et 446 fois son volume de néon. L'absorption s'accompagne d'un accroissement de la résistance électrique du métal (de 25 à 30 %).

Au début des années soixante, on enregistra une série de succès importants dans l'étude des composés des éléments du groupe zéro. En 1962, on réussit à préparer des composés fluorés des gaz rares. Comme ces composés s'avérèrent suffisamment stables, ils servirent

de point de départ pour la préparation de toute une série d'autres composés tels que les acides, les sels de ces acides, les halogénures supérieurs, etc. On peut dire que les années soixante marquent le début du développement de la chimie des gaz rares, il s'agit surtout des composés des gaz lourds, notamment du krypton et du xénon. En effet, la stabilité des composés du krypton et du xénon dépasse celle des composés des autres gaz rares, et, en outre, il apparaît que ces deux éléments forment un nombre de composés plus grand que l'on pouvait s'y attendre.

Le composé fluoré du xénon, le difluorure de xénon, a été obtenu par réaction entre le xénon et l'hexafluorure de platine. Par la suite on utilisa diverses méthodes de préparation du fluorure de xénon : chauffage d'un mélange de xénon et de fluor, passage d'une décharge électrique à travers ce mélange gazeux, irradiations ionisantes et irradiation par l'ultraviolet. Le résultat en fut l'obtention et l'étude des di, tétra et hexafluorures de xénon. Le procédé thermique ainsi que celui de la décharge électrique permirent de préparer des oxyfluorures de xénon. Les fluorures de xénon sont chimiquement réactifs. En milieu aqueux ils s'hydrolysent en donnant des oxyfluorures instables. Avec l'iode le tétrafluorure réagit selon l'équation

$$5XeF_4+2I_2=4IF_5+5Xe$$

la réaction s'accompagne d'inflammation. On réussit à obtenir un composé oxygéné explosif du xénon qui contient trois atomes d'oxygène pour deux atomes de xénon. C'est un corps solide qui forme avec l'eau de l'acide xénonique. Un groupe de chercheurs soviétiques réussit également à obtenir le composé $XeF_2 \cdot 2SbF_5$.

Le trioxyde de xénon XeO_3 se présente sous forme de cristaux incolores; il est thermodynamiquement instable et tend à se décomposer en explosant. On obtient le trioxyde par hydrolyse du tétrafluorure :

$$3XeF_4+6H_2O=XeO_3+2Xe+\frac{3}{2}O_2+12HF$$

ou de l'hexafluorure :

$$XeF_6+3H_2O=XeO_3+6HF$$

Le tétraoxyde XeO_4 est un gaz incolore, qui se décompose aussi avec explosion.

Les solutions contenant du trioxyde ne sont pas conducteurs d'électricité et par évaporation on peut obtenir des trioxydes purs. Cependant en milieu alcalin, il existe, semble-t-il, des anions acide xénonique $HXeO_4^-$, qui se forment par réaction

$$OH^-+XeO_3 \rightleftarrows HXeO_4^-$$

En soumettant des solutions basiques d'un composé hexavalent du xénon à l'action de l'ozone, ou par disproportionnement lent

$$3HXeO_4^-+2OH^-=XeO_6^{-4}+Xe+O_2+2H_2O$$

on obtient des composés heptavalents, les perxénonates, donc des sels dont l'anion peut être XeO_6^{-4}, $H_2XeO_6^{-2}$, $X_3XeO_6^{-}$, et qui sont des oxydants énergiques. On connaît différents sels du type perxénonates. Les halogénures de krypton ainsi que ses composés oxygénés ont déjà été obtenus, mais n'ont pas encore été étudiés suffisamment.

Examinons le problème de la structure des molécules de composés des gaz rares. Ni l'analyse de leurs propriétés chimiques ni les études théoriques de la nature des liaisons chimiques n'ont pas encore permis de préciser le mode de répartition des électrons dans les composés tels que les fluorures de xénon. La mise en œuvre de la méthode des orbitales moléculaires ou de celle des doublets électroniques se heurte à de très grandes difficultés dues, d'une part, au grand nombre d'électrons dans un atome et, d'autre part, à l'impossibilité de calculer ne serait-ce que d'une manière approchée les fonctions d'onde nécessaires. Cependant, la majorité des chercheurs qui se penchèrent sur ce problème estiment que les faibles valeurs des potentiels d'ionisation des gaz rares doivent favoriser le transport de charge de l'atome de xénon vers l'atome de fluor, et de ce fait dans les molécules d'halogénures de gaz rares, ceux-ci jouent le rôle de donneurs d'électrons, le rôle d'accepteurs étant assumé par les atomes d'halogène. C'est la raison pour laquelle ce sont les fluorures de krypton, de xénon et de radon qui furent découverts en premier lieu. Il est bien possible qu'un composé tel que le chlorure d'argon s'avérera être à un tel point instable qu'il sera impossible de l'obtenir.

Les gaz rares catalysent la recombinaison des atomes d'halogènes en formant des produits intermédiaires, radicaux diatomiques constitués d'un atome de gaz rare et d'un atome d'halogène.

Ce sont les fluorures de xénon qui ont fait l'objet des études les plus poussées. Dans l'établissement de la liaison entre le xénon et le fluor un rôle important doit être attribué au transfert d'une charge négative du xénon au fluor. On avança que les électrons des atomes de gaz rares passeraient des orbitales *p* sur les orbitales *d* vacantes, et de ce fait la liaison entre l'halogène et le gaz rare serait une liaison covalente ordinaire à laquelle participeraient les orbitales hybrides du gaz rare. Il est également possible que deux orbitales de l'atome d'halogène, contenant chacune un seul électron, entrent en interaction avec les orbitales *p* des atomes de gaz rares et réalisent ainsi des liaisons semi-ioniques délocalisées, que l'on pourrait représenter comme une superposition de structures ioniques.

Ces considérations théoriques pourraient servir de point de départ pour une étude théorique du problème, l'importance de la conception des structures ioniques n'étant pas douteuse. Allen estime que dans la formation des liaisons entre le fluor et le xénon un rôle important devrait être attribué à un effet particulier qu'il appelle effet de corrélation. On suppose que lorsque les atomes de xénon et de fluor se rapprochent l'un de l'autre, les fonctions d'onde des orbitales *p* sont «perturbées» et de ce fait la fonction radiale de l'une des orbi-

tales p s'allonge légèrement et celle d'une autre s'élargit, ce qui peut, selon Allen, favoriser l'établissement d'une liaison. Cependant, ces conceptions font l'objet de différentes critiques.

L'étude des composés des gaz rares, notamment de leur action physiologique, ne fait que commencer. L'analyse des propriétés du xénonate de sodium montra que vis-à-vis des animaux (souris) ce corps n'est que modérément toxique, est rapidement réduit à l'état de xénon gazeux et s'élimine de l'organisme.

A l'heure actuelle, l'industrie s'intéresse non pas tant aux composés qu'aux gaz rares eux-mêmes. L'argon et le néon sont utilisés pour remplir des tubes luminescents, qui rayonnent une lumière bleue avec l'argon et une lumière rouge avec le néon. L'hélium sert au gonflement des ballons et des dirigeables, le xénon au remplissage de lampes d'usage spécial, on emploie le radon en radiographie industrielle. L'argon, qui est produit en quantités assez importantes, est utilisé pour composer une atmosphère inerte lors de la préparation des alliages (alliages au magnésium par exemple).

9. Lanthanides et actinides

Les lanthanides comprennent: cérium Ce, praséodyme Pr, néodyme Nd, prométhium Pm, samarium Sm, europium Eu, gadolinium Gd, terbium Tb, dysprosium Dy, holmium Ho, erbium Er, thulium Tm, ytterbium Yb et lutétium Lu. Tous ces éléments viennent immédiatement après le lanthane et se caractérisent par ce que la couche $4f$ se remplit progressivement d'électrons, depuis 2 électrons pour le cérium jusqu'à 14 électrons pour le lutétium. Après le lutétium vient l'hafnium qui est un élément analogue au zirconium. Si on inclut dans cette série le lanthane, on pourra dire que la structure électronique des atomes neutres de lanthanides peut être décrite par la formule krypton $+4d^{10}4f^{0-14}5s^25p^65d^0$ ou $^16s^2$. Le lanthane, le gadolinium, le lutétium et le terbium sont les éléments qui renferment des électrons $5d$.

Un certain nombre de propriétés de ces éléments (propriétés spectroscopiques et magnétiques) sont déterminées par l'existence de la couche f incomplète; la couche électronique f est fortement blindée par les électrons $6s$, $5s$ et $5p$, et en conséquence un grand nombre de caractères chimiques de ces éléments sont semblables. Les rayons des ions trivalents diminuent lorsqu'on progresse du lanthane (1,04 Å) au lutétium (0,84 Å), ce qui prouve que la charge nucléaire augmente, le nombre de couches électroniques restant constant. Ce comportement, que l'on appelle « contraction lanthanoïde », est responsable de ce que les fonctions basiques des hydroxydes s'atténuent à mesure que croît le numéro atomique. C'est ainsi que l'hydroxyde de lanthane est une base assez forte, tandis que l'hydroxyde de lutétium est à peine basique.

Les actinides sont les éléments qui viennent à la suite de l'acti-

nium : actinium Ac, thorium Th, protactinium Pa, uranium U, neptunium Np, plutonium Pu, américium Am, curium Cm, berkélium Bk, californium Cf, einsteinium Es, fermium Fm, mendélévium Md, nobélium *) No, lawrencium Lr. De même que dans la série des lanthanides, on assiste ici au remplissage progressif des couches électroniques internes. Les éléments qui viennent après l'uranium sont appelés éléments transuraniens. Tous ces éléments sont radioactifs (à l'exclusion du mendélévium dont le noyau capte les électrons).

La période des isotopes les plus stables des éléments transuraniens a les valeurs suivantes : neptunium $2{,}2 \cdot 10^6$ ans ; plutonium $7{,}6 \times \times 10^7$ ans ; américium $8 \cdot 10^3$ ans ; curium $4 \cdot 10^7$ ans environ ; berkélium $7 \cdot 10^3$ ans ; californium 660 ans ; einsteinium 289 ans ; fermium 4,5 jours, mendélévium 30 minutes.

Les configurations électroniques des actinides ne sont pas encore fermement établies. L'occupation de la couche $5f$ commence par l'atome de protactinium, les atomes d'actinium et de thorium ne possèdent pas d'électrons $5f$. Les configurations électroniques des cinq premiers éléments de la famille des actinides peuvent être représentées par les formules suivantes :

actinium xénon $+ 5f^0 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ } pas d'électrons $5f$
thorium xénon $+ 5f^0 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$ }
protactinium xénon $+ 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
uranium xénon $+ 5f^3 6s^2 6p^6 5d^1 7s^2$
neptunium xénon $+ 5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$, etc.

La configuration électronique de l'atome de lawrencium s'écrit :

$$\text{xénon} + 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$$

Les lanthanides et les actinides présentent des caractères communs. D'après B. Cunningham, la distinction essentielle entre les membres de ces deux familles réside en ce que les actinides possèdent un plus grand nombre de degrés d'oxydation stables.

Les lanthanides se caractérisent par la stabilité de leur état trivalent ; on l'observe dans les solutions aqueuses de sels et dans la majorité des composés à l'état solide. Pour expliquer cette stabilité de l'état trivalent, le recours à l'existence du groupe $5d6s^2$ ne peut être retenu, car cette combinaison ne se rencontre que rarement.

On admet généralement que les facteurs qui en sont responsables sont, d'une part, l'énergie requise pour faire passer un élément donné à l'état d'ion gazeux de charge donnée et, d'autre part, l'énergie d'hydratation de l'ion en solution ou encore l'énergie d'insertion d'un cation dans un réseau anionique lorsqu'il s'agit de corps solides.

L'énergie dégagée lors d'une réaction d'hydratation stabilise l'ion formé. On doit en outre tenir compte de l'énergie des réactions

*) L'élément 102 fut découvert selon les données de G. Flérov dans le laboratoire de Doubna. L'élément 104 y fut également découvert et baptisé kourchatovium. Le laboratoire de Flérov a réussi la synthèse de l'élément 105.

de réduction, puisque la formation d'un cation s'accompagne de la perte d'électrons et de l'apparition des produits de la réduction.

Il est établi que tous les ions tétravalents de tous les lanthanides de faibles masses atomiques sont thermodynamiquement instables lors de la réduction par l'eau en solutions aqueuses acides (Cunningham). Les ions divalents de ces mêmes éléments sont instables dans les mêmes conditions par rapport à l'oxydation par l'ion hydrogène.

L'état tétravalent des actinides est plus stable que les autres, probablement par suite d'une faible valeur de leur quatrième potentiel d'ionisation. L'état divalent des actinides est instable.

Chapitre V

LES HYDRURES, CARBURES, SILICIURES ET NITRURES

1. Les hydrures

. Les hydrures sont les corps composés les plus simples. Cependant, l'aptitude des atomes d'hydrogène à gagner ou à céder les électrons, ainsi qu'à former des orbitales multicentriques rend le groupe des hydrures fort spécifique (fig. 76).

Nombre de composés de ce type trouvent des applications industrielles et l'étude de la structure de certains hydrures enrichit nos connaissances de la liaison chimique.

Les éléments qui font partie des séries 1 et 2 des analogues forment des hydrures à caractère salin ; les éléments des séries 3 et 5 donnent des hydrures d'un type intermédiaire, ceux des séries 6 à 10, des hydrures à caractère métallique, des séries 11 à 13, des hydrures polymères et des séries 14 à 17, des hydrures gazeux. En se basant sur ces caractéristiques très générales, B. Nekrassov proposa de classer tous les hydrures en cinq groupes: hydrures spécifiques, intermédiaires, polymères, volatils et à caractère métallique. Cet auteur remarqua que l'adjonction successive d'atomes d'hydrogène aux éléments légers des groupes IV-VII entraîne une telle modification des propriétés que les radicaux correspondant à ces hydrures deviennent analogues aux atomes d'éléments situés à droite de l'élément considéré. Si nous fixons à un atome de carbone un seul atome d'hydrogène, le radical ainsi formé sera l'analogue de l'azote, par adjonction de deux atomes d'hydrogène, on obtient le radical CH_2, l'analogue de l'oxygène, avec trois atomes d'hydrogène, le radical CH_3 sera l'analogue du fluor, tandis qu'avec quatre atomes d'hydrogène on obtient une configuration électronique du type néon (loi dite de déplacement des hydrures).

D. Herd classe les hydrures en quatre groupes en se basant sur les types de liaison chimique caractéristique des hydrures de chacun de ces groupes: Le premier groupe comporte les hydrures ioniques, dans les molécules desquels l'hydrogène se trouve à l'état d'anion H^-; ce sont les hydrures des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le deuxième groupe est celui des hydrures covalents, qui sont des corps généralement volatils dont les liaisons sont non polaires ou faiblement polaires; ce sont les hydrures de carbone, d'azote, d'alumi-

Groupe	I	II											III	IV	V	VI	VII	0
Période I	H																	He
Période II	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Période III	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Sous-groupe	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	0
Période IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Période V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Période VI	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Période VII	Fr	Ra	89-96															
	Hydrures ioniques		Hydrures des métaux de transition								Hydrures intermédiaires			Hydrures covalents				

Eléments 57-71 (métaux de terres rares) La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu
Eléments 89-96 (actinides) Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Cf, Bk

Fig. 76. Répartition des hydrures dans le tableau périodique des éléments

nium, de silicium, de phosphore, etc. Le troisième groupe comporte les hydrures de métaux de transition : scandium, titane, vanadium, etc. D. Herd fait remarquer lui-même que ce groupe n'est pas bien défini, car il comporte des hydrures doués de propriétés très diverses. L'imprécision de ce classement devient plus apparente encore lorsqu'on arrive au quatrième groupe, qui présente des hydrures intermédiaires instables ressemblant par certaines propriétés aux hydrures covalents, par d'autres aux hydrures de métaux de transition (hydrures de cuivre, de zinc, d'argent, d'or, de mercure, d'indium, de cadmium et de thallium).

Il est incontestable que progressant dans le système périodique le passage d'hydrures d'un type donné (ioniques ou à caractère salin) à un autre (hydrures covalents ou volatils) ne se réalise que progressivement et, vers la fin des différentes périodes, les hydrures de métaux de transition perdent leur individualité et acquièrent des proriétés analogues à celles d'alliages de composition variable. On pourrait penser que lorsque les couches électroniques internes arrivent à être saturées d'électrons, on aboutit à des conditions propices à la formation d'hydrures semblables aux hydrures de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Cependant, la possibilité de transition des électrons des couches profondes sur les couches périphériques confère aux hydrures d'éléments tels que le cuivre et le zinc un caractère intermédiaire entre les composés typiquement ioniques et les composés typiquement covalents, tandis que les hydrures d'argent et d'or ressemblent déjà aux hydrures de métaux de transition.

Les chaleurs de formation des hydrures salins sont assez importantes : 21,6 kcal/mole pour l'hydrure de lithium et 23,3 kcal/mole pour l'hydrure de calcium. Le rayon de l'anion hydrure H^- est égal à 1,54 Å et est donc compris entre le rayon de l'ion fluor (1,33 Å) et celui de l'ion chlore (1,81 Å).

Les chaleurs de formation des hydrures covalents (volatils), à la différence des hydrures ioniques, varient sensiblement lorsqu'on passe d'un groupe à un autre. On a représenté fig. 77 les chaleurs de formation des hydrures volatils (d'après B. Nekrassov) ; cette figure montre que certains hydrures volatils sont endothermiques dans leurs réactions de formation à partir des éléments.

Les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux sont des hydrures salins typiques ; l'hydrogène est un accepteur d'électrons fort énergique ; l'affinité électronique de l'atome d'hydrogène a été déterminée par I. Kazarnovski qui a trouvé une valeur voisine de 16 kcal. Aussi les hydrures de ces métaux ressemblent-ils fort aux composés halogénés de ces mêmes métaux. Ce qui les différencie c'est que l'anion hydrure est fortement polarisé et l'asymétrie du nuage électronique provoque l'apparition d'un caractère covalent accentué même dans les hydrures ioniques typiques.

On peut préparer les hydrures de métaux par réaction directe (à chaud) entre le métal et l'hydrogène.

Les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux sont des corps cristallisés dont les points de fusion sont assez élevés. De même que les halogénures, ils sont à l'état fondu conducteurs de courant, l'hydrogène se dégageant à l'anode, puisque l'ion H^- porte une charge négative. En présence d'eau ces hydrures s'hydrolysent, la réaction de l'hydrure avec l'eau consiste en une interaction entre un ion hydrogène électropositif avec un ion hydrure H^-: $H^+ + H^- = 2H$, avec formation ultérieure d'une molécule d'hydrogène et de l'hydroxyde de métal. Formellement nous sommes en droit de considérer les hydrures comme des sels d'un acide faible H—H, et dans ce cas la réaction avec l'eau apparaît comme une hydrolyse ordinaire.

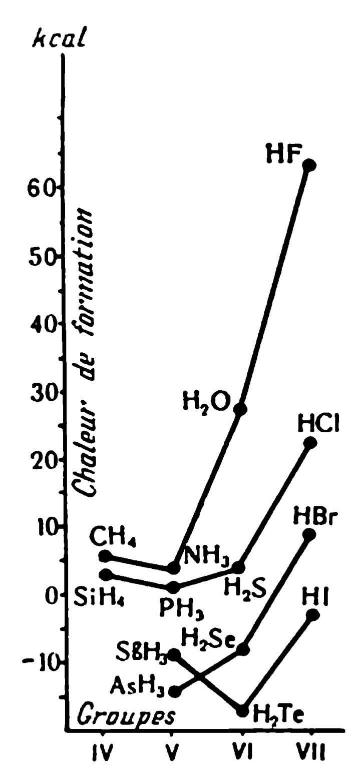


Fig. 77. Chaleurs de formations des hydrures volatils

Grâce à leur tendance à participer aux réactions avec des corps accepteurs d'électrons et à leur grande réactivité chimique, les hydrures se comportent comme des réducteurs énergiques. Certains sont utilisés comme réducteurs en chimie organique.

La structure cristalline des hydrures de métaux alcalins est analogue à celle des halogénures (un réseau cubique à faces centrées, type chlorure de sodium).

Les hydrures sont insolubles dans les solvants organiques, à l'exclusion de l'hydrure de lithium; remarquons à ce sujet que le fluorure de lithium se distingue également des autres halogénures par ses propriétés particulières. L'hydrure de lithium réagit à chaud avec l'azote en donnant des amides, des amines et même du nitrure de lithium ($LiNH_2$, Li_2NH, Li_3N). L'hydrure de lithium participe à de curieuses réactions de substitution; avec le tétrachlorure de silicium, il donne du silane et du chlorure de lithium, l'hydrogène se substitue donc au chlore.

L'hydrure de sodium est moins stable que l'hydrure de lithium. De même que les autres hydrures, l'hydrure de sodium est un réducteur énergique et peut, par exemple, réduire à 400 °C le tétrachlorure de titane à l'état de titane métallique. L'hydrure de sodium catalyse les réactions d'hydrogénation et de polymérisation (polymérisation du butadiène par exemple). L'hydrure de potassium est un composé encore plus actif; il peut enlever l'hydrogène au gaz chlorhydrique en fournissant de l'hydrogène moléculaire et du chlorure de potassium. Avec l'oxyde de carbone humide l'hydrure de potassium donne du formiate de potassium. L'hydrure de rubidium s'enflamme à l'air ainsi que dans une atmosphère de fluor ou de chlore.

Les propriétés réductrices de l'hydrure de césium sont encore plus marquées et en font un des plus puissants réducteurs connus. Les hydrures de métaux alcalino-terreux sont moins actifs, l'hydrure de calcium est, par exemple, un réducteur moins énergique que n'importe quel hydrure alcalin. L'hydrure de calcium ne réagit pas avec le chlore. Cependant, il réduit à chaud les oxydes de nombreux métaux (titane, vanadium, tantale, tungstène, etc.) à l'état de métal.

L'hydrure de calcium est un excellent catalyseur des réactions d'hydrogénation (de l'éthylène par exemple). Les propriétés des hydrures de strontium et de baryum sont analogues à celles de l'hydrure de calcium. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'hydrure de baryum est plus actif dans les réactions de réduction.

Le caractère covalent des liaisons métal-hydrogène apparaît clairement dans les hydrures de baryum et de magnésium. Ces hydrures sont des corps solides doués de bonnes propriétés réductrices, mais sont moins stables au chauffage que l'hydrure de lithium; le réseau cristallin est probablement constitué de molécules d'hydrure polymères réunies par des liaisons hydrogène (structure pontée).

On arrive à préparer des hydrures mixtes, par exemple le borohydrure de béryllium $Be(BH_4)_2$, le borohydrure de magnésium $Mg(BH_4)_2$, l'aluminium-hydrure de magnésium $Mg(AlH_4)_2$. L'hydrure d'aluminium existe sous une forme polymère $(AlH_3)_x$ et peut être obtenu en faisant réagir du chlorure d'aluminium avec de l'hydrure de lithium en solution éthérée. L'hydrure d'aluminium est un corps solide, de couleur blanche, qui se laisse décomposer par l'eau en donnant de l'hydrogène et de l'hydroxyde d'aluminium; c'est également un réducteur. Dans les applications techniques on utilise généralement l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium $LiAlH_4$.

L'hydrure de gallium Ga_2H_6 ressemble beaucoup aux borohydrures; c'est un liquide incolore qui se décompose au chauffage en hydrogène et gallium.

Les boranes, de formule générale B_nH_{n+4}, découverts par Stock au début du siècle, attirèrent déjà l'attention des chercheurs à l'époque où la théorie des liaisons chimiques n'en était qu'à ses débuts. Maintes théories furent avancées pour expliquer la structure de ces corps, mais la vraie solution n'apparut qu'au cours de la dernière décennie qui fut marquée par un développement intensif de la chimie des composés du bore.

C'est Lipscombe qui réussit à préciser la constitution des boranes en postulant que dans les molécules de ces composés les liaisons sont à centres multiples (trois centres).

Dans le cas d'une liaison ordinaire à deux centres, les électrons appariés se placent sur l'orbitale liante, et il existe en outre une orbitale antiliante. Dans une liaison à trois centres qui associe trois atomes on ne trouve que trois orbitales: une orbitale liante et deux orbitales antiliantes. Les trois atomes sont donc reliés par une seule paire électronique. Les composés de ce type sont appelés des composés à déficit d'électrons.

Les liaisons bore—hydrogène sont faiblement polaires et sont des liaisons ordinaires à deux centres. Mais il apparaît dans les hydroborures des liaisons à trois centres du type B — H — B (liaisons par ponts), du type B — B — B, pour lesquelles sont utilisées l'orbitale τ de l'atome central et les orbitales σ de deux autres atomes de bore, et enfin des liaisons à trois centres (utilisant les orbitales σ) dans lesquelles la densité électronique est concentrée dans la région centrale du groupe B — B — B. Les liaisons B — B sont des liaisons à deux centres. Les boranes comportent un triangle caractéristique d'atomes de bore, possèdent des liaisons par ponts et la disposition tétraédrique des atomes de bore.

Le triborane B_3H_9 n'a pas encore été obtenu, mais il n'est pas douteux que sa molécule est déficitaire d'électrons, car pour 18 électrons il existe 21 orbites. Les dérivés du triborane sont par contre connus; il forme des complexes avec l'ammoniac ($B_3H_7NH_3$), avec l'éther éthylique [$B_3H_7(C_2H_5)_2O$], avec le triméthylamine, etc. La structure hypothétique du composé ammoniacal pourrait être:

Pour assurer la liaison avec l'atome d'azote sont utilisés l'orbitale vacante du bore et l'électron de l'azote. La liaison est donc du type donneur-accepteur. Il est digne d'intérêt de noter que, dans le composé sodique du triborane, le groupe $B_3H_8^-$ joue le role d'anion $B_3H_8^-Na^+$. C'est un composé ionique. L'analyse des spectres de la R.M.N. permit de conclure que dans l'anion $B_3H_8^-$ il existe deux liaisons hydrogène:

En traitant ce composé par du chlorure d'ammonium NH_4Cl en solution éthérée, on obtient $B_3H_7NH_3$:

$$NaB_3H_8 + NH_4Cl \longrightarrow B_3H_7NH_3 + H_2 + NaCl$$

Le tétraborane B_4H_{10} à l'état pur possède la structure représentée par le schéma :

1,842Å

1,712Å

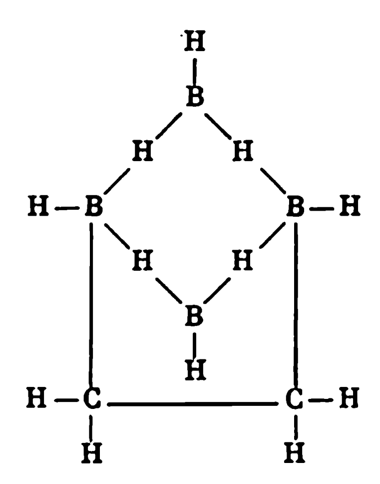
2,8Å

Les molécules B_4H_{10} comportent quatre liaisons hydrogène et une liaison par ponts B—B. Les côtes portées sur le schéma donnent une idée de la configuration de la molécule.

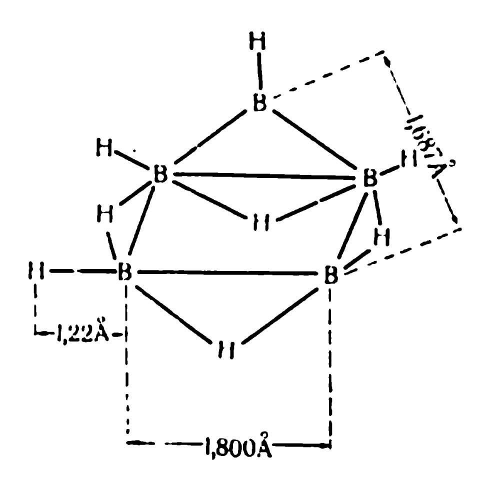
Le tétraborane est un liquide qui bout à 18 °C ; il est très toxique et commence à se décomposer lentement à la température ambiante.

La réactivité chimique des différents atomes d'hydrogène du tétraborane est loin d'être identique. L'étude des substitutions par le deutérium permet de conclure que les plus actifs sont les atomes d'hydrogène du groupe B—H dont les atomes de bore sont liés à un autre atome de bore par une liaison par ponts B—B (donc les atomes centraux de bore sur le schéma).

Un composé très intéressant est celui formé par le tétraborane avec l'éthylène. L'étude par résonance magnétique nucléaire montra que la molécule d'éthylène présente un pont en se fixant sur les atomes de bore extrêmes:



Le pentaborane B_5H_9 possède la structure représentée par le schéma :

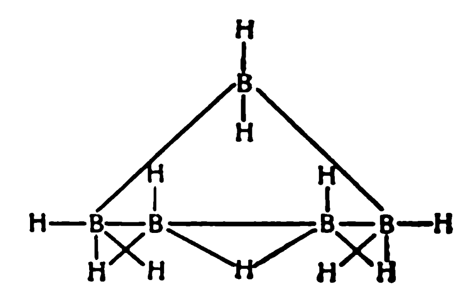


Le pentaborane peut être obtenu par pyrolyse du diborane à 250-300 °C selon les réactions présumées :

$$B_2H_6 = 2BH_3$$
$$BH_3 + B_2H_6 = B_3H_9$$
$$B_3H_9 + B_2H_6 = B_5H_9 + 3H_2$$

Le pentaborane bout à 58 °C; il est encore plus toxique que le tétraborane.

Le pentaborane B_5H_{11} possède une structure dans laquelle se retrouvent les traits caractéristiques de ces corps :



On connaît également l'hexa, l'hepta, l'octa et le nonaborane. Le nonaborane B_9H_{15} est instable; à 0 °C il ne peut subsister sans subir d'altération visible une heure au plus. Les octaboranes sont encore plus instables. La grande réactivité chimique et l'existence de nombreux dérivés des boranes en font des représentants intéressants du groupe des composés à déficit d'électrons.

Les hydrures des éléments du groupe V, de formule générale EH_3, sont des composés à liaisons covalentes, gazeux dans les conditions normales.

En milieu basique, le phosphore peut réagir avec l'eau en donnant le phosphure d'hydrogène PH_3 et l'acide hypophosphoreux

H_3PO_2. Cette propriété distingue le phosphore des autres éléments du groupe V.

L'arséniure d'hydrogène et l'antimoniure d'hydrogène sont préparés par réduction des oxydes par de l'hydrogène naissant.

La stabilité des hydrures du groupe V décroît à mesure qu'augmente la masse moléculaire. L'existence d'une paire électronique non partagée dans les molécules EH_3 fait qu'elles peuvent s'associer un proton et former des ions du type ammonium, phosphonium, etc. Cependant, la stabilité de ces ions diminue rapidement avec la croissance du numéro atomique de l'élément et l'ion AsH_4^+ ne peut être décelé qu'avec peine. Les sels d'ammonium se dissocient aisément en ammonium et en anion, mais le chlorure de phosphonium PH_4Cl, ayant un caractère plus covalent, n'est pas décomposé par l'eau.

La formation des ions ammonium par interaction de l'ammoniac et de l'eau est réversible. Il n'est pas douteux que dans les solutions aqueuses une partie importante des molécules NH_3 sont hydratées ($NH_3 \cdot H_2O$) et qu'une partie seulement de ces molécules se transforment en hydroxyde d'ammonium NH_4OH. L'hydroxyde d'ammonium est un corps qui se dissocie aisément, aussi le faible degré d'alcalinité des solutions ammoniacales doit être attribué non pas à un taux faible de dissociation de NH_4OH, mais bien à la faible concentration de ces molécules.

L'équilibre s'établissant dans une solution ammoniacale peut être représenté par l'équation

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

L'hydrate $NH_3 \cdot H_2O$ peut être obtenu à l'état pur. C'est un corps cristallisé fondant à —79,0 °C. On connaît également le composé $NH_3 \cdot 1/2H_2O$ (point de fusion —78 °C) que l'on obtient à partir des solutions concentrées. Selon une hypothèse, NH_4OH devrait être à tel point instable que cette molécule ne saurait être obtenue et, par conséquent, l'hypothétique hydroxyde d'ammonium devrait être considéré comme une base extrêmement forte.

En traitant le chlorure d'ammonium par un amalgame de sodium, on obtient l'amalgame d'ammonium sous forme d'une masse volumineuse. Cet amalgame renferme non pas un radical neutre, mais bien l'ion ammonium, car le mercure métallique est susceptible de capter les électrons de ces radicaux.

L'ammoniac est un corps polarisé et sa molécule possède un important moment dipolaire ; de ce fait l'ammoniac liquide se caractérise par une grande chaleur de vaporisation, ce qui permet de l'utiliser dans les installations de réfrigération. (Les autres hydrures de ce groupe ont des moments dipolaires plus petits.)

A de nombreux points de vue l'ammoniac liquide ressemble à l'eau ; il constitue un milieu au sein duquel les sels se dissocient en ions qui sont solvatés par les molécules d'ammoniac de la même façon que le font les molécules d'eau. La constante diélectrique de l'ammoniac est égale à 21, elle est donc plus petite que celle de l'eau.

La molécule d'ammoniac se présente sous forme d'une pyramide au sommet de laquelle se trouve l'atome d'azote et aux sommets de la base les atomes d'hydrogène.

Dans le spectre d'absorption hyperfréquence de l'ammoniac on décèle des raies parfaitement nettes qui caractérisent les oscillations de l'atome d'azote dans une direction perpendiculaire au plan défini par les atomes d'hydrogène. L'ion ammonium se présente sous forme d'un tétraèdre.

Les solutions de sodium métallique dans l'ammoniac liquide présentent une conductibilité électronique. A chaud le sodium réagit avec l'ammoniac et forme l'amide de sodium $NaNH_2$. Les amides s'hydrolysent facilement par l'eau, cette réaction étant déterminée par le passage d'un proton associé de l'atome d'oxygène à l'atome d'azote :

$$NaNH_2 + H-OH \rightarrow NH_3 + NaOH$$

On peut donc en conclure que l'ammoniac est un donneur d'électrons plus énergique que l'eau (la paire électronique est partagée entre l'oxygène ou l'azote et le proton).

Par chauffage les amides métalliques se transforment en imides :

$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$$

Un chauffage intense donne lieu à la formation de nitrures. Les produits obtenus par substitution d'halogènes aux atomes d'hydrogène de l'ammoniac sont instables et fortement explosifs.

Tous les hydrures du groupe V sont d'énergiques réducteurs, capables de réduire les composés jusqu'au métal. Le phosphure d'hydrogène s'enflamme spontanément lorsqu'on le porte à 150 °C. L'ammoniac brule dans une atmosphère d'oxygène. L'antimoniure d'hydrogène et l'arséniure d'hydrogène s'enflamment facilement et brûlent à l'air. Le pouvoir réducteur des hydrures croît avec la masse atomique et est d'autant plus fort que la stabilité de l'hydrure est moindre, donc de l'azote à l'antimoine et au bismuth.

L'ammoniac ne manifeste son pouvoir réducteur qu'aux températures élevées; par exemple, sur une grille en platine à 500 °C il réagit avec l'oxygène pour donner de l'oxyde d'azote et de l'eau, réaction qui est utilisée pour la transformation industrielle de l'ammoniac en acide nitrique.

Les autres hydrures d'azote et de phosphore sont également bien connus.

L'hydrazine N_2H_4 est un réducteur plus énergique que l'ammoniac, mais une base plus faible ; sa constante de dissociation vaut $3 \cdot 10^{-6}$; les dérivés métalliques de l'hydrazine sont des corps explosifs ($NaNHNH_2$ par exemple).

Par réduction cathodique de l'acide nitrique on obtient l'hydroxylamine NH_2OH, qui est un réducteur énergique.

S. Chtchoukarev a fait remarquer que les hydrures d'azote ressemblent par leurs propriétés générales plutôt aux hydrures d'oxy-

gène qu'aux hydrocarbures, l'hydrazine étant l'analogue de l'eau oxygénée. L'hydroxylamine assume les fonctions d'un trait d'union reliant la chimie des composés de l'oxygène et la chimie des composés de l'azote. L'énergie de liaison N—H dans la molécule d'ammoniac est de 93 kcal/mole et dans la molécule d'hydrazine, 88 kcal/mole. L'énergie de liaison entre atomes d'azote dans la molécule d'hydrazine est de 59 kcal/mole, tandis que l'énergie de liaison des atomes d'oxygène dans la molécule d'eau oxygénée est de 52 kcal/mole. L'énergie de liaison O—H dans la molécule d'eau vaut 111 kcal/mole, donc est voisine de l'énergie de liaison N—H dans l'ammoniac.

Les radicaux que l'on peut dériver de l'ammoniac, donc NH et NH_2, ne sont stables qu'aux très basses températures (36 et 12 °K respectivement). Le problème de l'existence de la molécule NH_4 est très discutable ; il est probable qu'une telle molécule peut apparaître en tant que produit intermédiaire de la décomposition de l'ammoniac due à l'irradiation par une lumière d'une longueur d'onde inférieure à 1 640 Å ; elle se forme alors par fixation d'un atome d'hydrogène sur la molécule d'ammoniac. L'ammoniac réagit avec le gaz carbonique en donnant non plus un sel ammoniacal, mais de l'acide carbamique :

$$NH_3 + CO_2 = \begin{matrix} NH_2 \searrow \\ HO \nearrow \end{matrix} CO$$

La diphosphine P_2H_4 est un liquide ayant un point d'ébullition de 51,79 °C, ce corps est l'analogue de l'hydrazine et s'oxyde si facilement qu'il s'enflamme à l'air. On ne dispose d'aucune preuve de l'existence d'hydrures de phosphore supérieurs.

L'arséniure d'hydrogène AsH_3, en se dissolvant dans l'eau, donne une solution ayant une faible réaction basique, bien que l'on ne connaisse pas de composé de formule AsH_4OH. Réagissant avec une solution de $AgNO_3$, l'arséniure d'hydrogène précipite l'argent métallique. Les arséniures AsH_2Na et AsH_2K peuvent bien être obtenus, mais à l'air se décomposent rapidement.

Les dérivés organiques AsH_2R et $AsHR_2$, R étant un radical organique, sont plus stables. Ce sont des corps très toxiques.

L'antimoniure d'hydrogène SbH_3 est encore plus instable que l'arséniure d'hydrogène ; il se décompose dans les solutions d'oxydants acides et basiques et peut réduire les sels de métaux lourds. Le bismuthure d'hydrogène BiH_3 (Paneth) peut être obtenu en traitant par l'eau un alliage bismuth-magnésium. Ce n'est que la radioactivité du gaz dégagé qui permit de démontrer que le gaz renferme de traces de BiH_3. Le bismuthure d'hydrogène réduit les solutions de nitrate d'argent en donnant le bismuthure d'argent.

L'énergie de liaison des hydrures volatils de ce groupe a les valeurs suivantes : N—H 93 kcal/mole, P—H 76 kcal/mole, As—H

57 kcal/mole, Sb—H 65 kcal/mole. Toutes ces énergies sont inférieures à l'énergie de liaison des atomes d'hydrogène dans la molécule H_2 (104 kcal/mole).

L'étude comparée des différents hydrures fait apparaître que l'énergie de liaison entre l'hydrogène et l'élément associé diminue à mesure que croît le rayon atomique de l'élément et qu'augmente le nombre de couches électroniques; le pouvoir de réduction s'accentue de ce fait.

Le caractère toxique des hydrures va en augmentant avec la masse moléculaire.

Les hydrures du groupe VI du sous-groupe principal, c.-à-d. l'eau, le sulfure d'hydrogène, le séléniure d'hydrogène et le tellurure d'hydrogène, sont des corps dont la stabilité thermodynamique varie dans de très larges limites. Tandis que l'eau dont les molécules sont fortement polarisées et reliées entre elles par des liaisons hydrogène est parfaitement stable et liquide dans les conditions ambiantes, le sulfure d'hydrogène et les deux autres hydrures sont gazeux dans les mêmes conditions. Le potentiel isobare du sulfure d'hydrogène est négatif, mais inférieur en valeur absolue à celui de l'eau (—7,89 et —54,63 respectivement); les potentiels isobares du séléniure d'hydrogène et du tellurure d'hydrogène sont positifs, ce qui signifie que l'on ne peut obtenir ces corps par réaction directe des éléments, mais que la décomposition de ces composés peut se produire spontanément.

Tous les hydrures des éléments du groupe VI comportent des liaisons covalentes.

On observe bien dans les molécules d'hydrures de soufre, de sélénium, de tellure et de bismuth l'existence de liaisons hydrogène et des effets de polarisation, mais leur action est bien moins marquée que dans le cas de l'eau.

Les solutions aqueuses des hydrures de sélénium et de tellure présentent une réaction faiblement acide; on connaît de nombreux sels de ces acides (séléniures er tellurures).

Les hydrures des éléments du groupe VII sont des corps gazeux à liaisons covalentes. L'énergie de liaison de ces hydrures H—Hal varie depuis 148 kcal/mole pour le fluorure d'hydrogène jusqu'à 71 kcal/mole pour l'iodure d'hydrogène; il est instructif de comparer ces valeurs avec celle de l'énergie de liaison O—H égale à 110 kcal. Les chaleurs de formation de H—Hal à partir des éléments diminuent depuis le fluor jusqu'à l'iode et sont égales à 64 pour H_2F_2, 22 pour HCl, 8 pour HBr et 6 kcal/mole pour HI.

La stabilité thermique des halogénures d'hydrogène diminue du fluor à l'iode; l'iodure d'hydrogène commence à se décomposer notablement dès 300 °C.

Lors de la dissolution dans l'eau, le proton de l'hydrure entre en interaction avec les molécules d'eau, ce qui renforce le caractère ionique de la liaison et entraîne la fixation du proton sur une molécule d'eau, donc l'apparition de l'ion hydroxonium H_3O^+. Ce pro-

cessus explique le caractère acide des solutions aqueuses d'halogénures d'hydrogène.

Les halogénures d'hydrogène liquides ne sont que faiblement dissociés. Les solvants organiques polaires, telle la pyridine, donnent des solutions ioniques, comme cela se produit souvent avec les solvants organiques (N. Ismaïlov); les différences entre les degrés de dissociation des différents halogénures d'hydrogène se manifestent alors d'une manière plus nette que dans les solutions aqueuses.

En solution aqueuse, pour les concentrations égales, le degré de dissociation le plus élevé s'observe pour l'iodure d'hydrogène et le degré de dissociation le plus faible, pour le fluorure d'hydrogène. Dans une solution 0,1 N à 20 °C, le degré de dissociation de H_2F_2 est égal à 8 % et celui de HI à 95 %.

La polarité de la liaison H—Hal décroît du fluor à l'iode. L'iodure d'hydrogène s'oxyde aisément et brûle dans l'oxygène.

L'hydrure d'astate s'oxyde encore plus facilement. L'oxydation du bromure d'hydrogène ne se produit que dans des conditions bien déterminées, et le chlorure d'hydrogène ne peut être oxydé que par des oxydants aussi puissants que le dioxyde de manganèse (à chaud) ou les permanganates. Le fluorure d'hydrogène ne manifeste aucune tendance à l'oxydation, mais par action du fluor sur l'eau on obtient du fluorure d'hydrogène et un dégagement d'oxygène gazeux (légèrement ozonisé).

Tous les hydrures ci-dessus énumérés peuvent être obtenus par réaction directe des éléments avec l'hydrogène. La réaction du fluor avec l'hydrogène s'effectue violemment, avec explosion même, le chlore réagit avec l'hydrogène moins énergiquement; cette dernière réaction ne devient rapide que sous l'action de la lumière, on voit alors se propager une réaction en chaîne.

Le brome réagit avec l'hydrogène encore plus lentement, tandis que l'iode ne peut être transformé en hydrure que partiellement, car l'iodure d'hydrogène commence à se dissocier par un chauffage modéré.

En pratique, on obtient le fluorure d'hydrogène par action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium; le chlorure d'hydrogène et le bromure d'hydrogène sont formés par une réaction analogue en utilisant un chlorure et un bromure; l'iodure d'hydrogène, du fait qu'il s'oxyde même en présence d'acide sulfurique, est obtenu par action de l'eau sur du triiodure de phosphore:

$$PI_3 + 3H_2O = 3HI + H_3PO_3$$

Tout formellement on peut inclure dans le groupe des hydrures les composés des éléments avec le positonium, particule instable, obtenue artificiellement. Le positonium est constitué d'un électron et d'un positon circulant autour d'un centre de gravité commun. C'est un atome sans noyau que l'on peut considérer comme un isotope de l'hydrogène.

Les atomes de positonium (Ps) apparaissent lors de la collision de

positons (e^+) avec les molécules de corps bombardé M; la molécule perd un électron :

$$e^+ + M = Ps + M^+$$

Le positonium est très instable ; au bout de 10^{-7}-10^{-10} s, les deux particules qui le constituent s'annihilent et à la place du positonium on obtient deux quanta γ d'énergie. Cependant, la durée de vie et les propriétés du positonium dépendent de la nature de son ambiance chimique. Il en découle que l'étude du comportement du positonium peut fournir des renseignements précieux sur l'entourage de l'atome instable et peut donc constituer un nouvel instrument de recherches purement chimiques. Le positonium peut participer aux mêmes réactions auxquelles prend part l'hydrogène. Avec le chlore ces deux espèces d'atomes réagissent d'une façon analogue :

$$H + Cl_2 = HCl + Cl$$
$$Ps + Cl_2 = PsCl + Cl$$
$$H + Fe^{+3} = Fe^{+2} + H^+$$
$$Ps + Fe^{+3} = Fe^{+2} + e^+ \text{ (positon)}$$

La distinction essentielle entre Ps et H réside dans la très faible masse du positonium, une énergie de liaison moindre dans la molécule formée (pour H_2 elle vaut 4,5 eV, pour Ps_2, 0,11 eV) et un potentiel d'ionisation plus petit.

Lorsque le positonium réagit avec un ion hydrogène, ce dernier capte l'électron du positonium: $H^+ + Ps = H + e^+$. Cette réaction s'accompagne d'un dégagement d'énergie (6,8 eV par ion-gramme d'hydrogène). La réaction d'oxydation de l'ion hydrogène par le positonium est exothermique. Il en découle que le positon devrait posséder une énergie supérieure à 6,8 eV pour que lors de sa collision avec un atome d'hydrogène il puisse se former un positonium. En solutions aqueuses, du fait de la grande valeur de l'énergie d'hydratation du proton, qui est près de cinq fois supérieure à celle du positonium, l'oxydation de l'ion hydrogène par le positonium devient endothermique.

2. Les carbures, siliciures et nitrures

Les carbures qui sont les composés formés par le carbone et un métal sont assez nombreux. On subdivise les carbures en plusieurs groupes, selon la nature de la liaison qui prédomine dans les différents carbures. G. Samsonov proposa de les classer en cinq groupes. Le premier groupe comporte les carbures ioniques formés par les métaux non transitoires et les métaux possédant des électrons s de valence, et le deuxième, les carbures covalents formés par les métaux ayant des électrons s de valence, à potentiels d'ionisation

très élevés (jusqu'à 11 eV). Le troisième groupe est celui des carbures formés par les éléments comportant des électrons *p* de valence (bore, silicium, béryllium, aluminium). Le quatrième groupe est celui des carbures mixtes à liaisons covalentes, aux caractères métallique et salin (carbures de lanthanides et d'actinides), et enfin le cinquième groupe renferme les carbures du type métallique formés par les métaux de transition à couches *d* incomplètes.

Une classification plus généralement adoptée comporte quatre groupes de carbures. Le premier groupe comporte les carbures dans lesquels le carbone joue le rôle d'anion ; on classe dans ce groupe les carbures qui peuvent être considérés comme les produits obtenus par substitution du métal à l'hydrogène dans la molécule de méthane (carbures d'aluminium et de béryllium), les carbures qui sont des dérivés de l'acétylène (carbure de calcium) ainsi que les carbures qui, sous l'action de l'eau et des solutions d'acides, dégagent non seulement de l'acétylène et d'autres hydrocarbures, mais également de l'hydrogène (acétylure d'argent, de cuivre, de calcium, etc.). On classe dans le deuxième groupe les carbures à liaison typiquement covalente ; ce sont des composés de grande dureté et réfractaires du silicium (SiC), du bore, du chrome et du manganèse. Le troisième groupe englobe les carbures qui sont des solutions solides d'insertion. Dans ces carbures les atomes de carbone sont répartis dans les sites interstitiels du réseau cristallin du métal, et le rapport des rayons atomiques du carbone et du métal en est une caractéristique spécifique. On ne peut obtenir des phases d'insertion que si ce rapport est supérieur à 0,59. Le quatrième groupe comprend les carbures du type cémentite, dont la structure présente aussi des phases d'insertion, mais qui sont d'une dureté moindre et ont des points de fusion plus bas.

La composition des carbures peut varier dans de larges limites. Les éléments du sous-groupe principal du groupe I forment les carbures de composition suivante : Li_2C_2, Na_2C_2, NaC_{16}, NaC_8, K_2C_2, KC_{16}, RbC_8, CsC_8, ainsi que KC_{60}, CsC_{48}, etc. Ils réagissent tous avec l'eau en donnant l'hydroxyde de métal et l'acétylène.

Les acétylures du sous-groupe latéral du groupe I, tels Ag_2C_2, Cu_2C_2, Au_2C_2, se décomposent sous l'action de l'acide chlorhydrique en dégageant de l'acétylène. Ils sont explosifs à l'état sec.

Les carbures de magnésium MgC_2 et Mg_2C_3 sont décomposés par l'eau et donnent des hydrocarbures (acétylène, méthylacétylène).

Le zinc, le cadmium et le mercure ne forment pas de carbures. Il en est de même pour le gallium, l'indium et le thallium. Les carbures de bore B_4C et $B_{13}C_2$, grâce à leur dureté extrême et à leurs points de fusion élevés, sont largement utilisés en qualité d'abrasifs ; dans l'échelle des duretés ils viennent à la suite du diamant. Le carbure de silicium ou carborundum possède des propriétés analogues. Sont d'une grande dureté et réfractaires les carbures de titane, de zirconium, d'hafnium, de vanadium, de niobium et de tantale. Ils ont pour formule générale MeC (ainsi que Me_2C pour les éléments

du sous-groupe latéral du groupe V). Le germanium, l'étain et le plomb ne forment pas de carbures.

Les éléments du groupe du platine dissolvent bien le carbone, mais il ne se forme aucun composé défini.

Si nous comparons les propriétés des composés métalliques du silicium et des composés métalliques de l'azote, nous pourrons observer que le comportement des métaux vis-à-vis de ces éléments est analogue à leur comportement vis-à-vis du carbone.

Le silicium forme avec les métaux des composés à liaison mixte, ionique-covalente ou métallique, on appelle ces composés siliciures. Les métaux alcalins et alcalino-terreux forment des composés à liaison ionique-covalente, par exemple les siliciures de lithium Li_2Si et Li_4Si, et de calcium Ca_2Si. Ces composés réagissent violemment avec l'eau et les acides en donnant des silanes. Si l'atome métallique possède des électrons *p* périphériques, on obtient des siliciures dans lesquels les atomes de métal sont liés aux atomes de silicium par des liaisons covalentes.

Les métaux de transition à couches électroniques incomplètes forment avec le silicium des composés à caractère métallique ; dans ces composés la contribution covalente est fortement réduite et les liaisons sont nettement métalliques. Dans les composés à liaisons ioniques-covalentes, les atomes de métal sont liés aux atomes de silicium par des liaisons ioniques, tandis que les liaisons entre atomes de silicium sont covalentes. Les orbitales électroniques des atomes de silicium sont hybrides (sp^3) et les atomes de silicium se répartissent de façon à former des groupes tétraédriques d'anions de silicium qui sont entourés par 16 ions métal alcalin. L'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, l'antimoine, le germanium, l'étain, le plomb, le béryllium et le bore ne forment pas de siliciures.

Les composés métalliques de l'azote sont des azides, combinaisons instables et même explosives, ou bien des nitrures, combinaisons parfaitement stables. On subdivise les nitrures en composés ioniques, covalents et métalliques. De même que dans le cas des carbures et des siliciures, les métaux alcalins, alcalino-terreux et ceux des sous-groupes du cuivre et du zinc forment des composés ioniques ; les éléments comportant des électrons *p* de valence forment des composés covalents (bore, aluminium, gallium) ; les métaux de transition à couches *d* incomplètes donnent des composés d'un type métallique. Les nitrures de métaux alcalins, Li_3N, Na_3N, réagissent avec l'eau avec dégagement d'ammoniac ; le nitrure de bore ne fond qu'à 3273 °C ; c'est un matériau de très grande dureté et résistant à la corrosion ; les nitrures de titane, d'hafnium et de zirconium sont doués de caractère métallique, sont très durs et se caractérisent par des points de fusion élevés.

Chapitre VI

LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

Les régularités que l'on observe généralement dans la variation des propriétés des oxydes en fonction de la position de l'élément dans le système périodique de Mendéléev sont particulièrement évidentes dans le cas des éléments des sous-groupes principaux; c'est par l'étude des oxydes de ces éléments-là que nous commencerons.

Lorsqu'on progresse le long d'une période, on constate que les caractères basiques des oxydes s'atténuent et vers la fin de la période les caractères acides se renforcent. Cette transition est progressive et s'effectue en passant par des oxydes que l'on appelle amphotères. Cette règle peut être illustrée par la série des oxydes: Na_2O, MgO, Al_2O_3, CO_2, N_2O_5, Cl_2O_7. Dans le cas où l'élément présente plusieurs degrés d'oxydation on constate que plus la valence considérée est élevée, plus la fonction acide de l'oxyde est apparente. Dans la série des oxydes de manganèse l'oxyde inférieur MnO est fortement basique, tandis que l'oxyde supérieur Mn_2O_7 est l'anhydride de l'acide très fort; les oxydes inférieurs de l'azote NO et N_2O sont des oxydes indifférents, c.-à-d. ne sont ni basiques ni acides, tandis que le pentoxyde N_2O_5 est un anhydride typique.

Des considérations d'une portée générale permettent de mieux comprendre les raisons pour lesquelles les oxydes correspondant aux valences supérieures donnent des acides par interaction avec l'eau. Considérons, par exemple, un ion manganèse heptavalent, appartenant à un composé du type MnA_7, placé dans un milieu aqueux. C'est une expérience fictive dont les résultats peuvent être facilement prévus. Les ions oxygène seront attirés vers les ions métal, tandis que les ions hydrogène en seront repoussés; nous obtiendrons alors le système $MnO_4^- + H^+$, donc un anion acide fort et un cation hydrogène.

Ces processus peuvent être schématiquement représentés par les équations

$$Mn^{7+}A_7^- = Mn^{7+} + 7A^-$$

$$Mn^{7+} + 4H_2O = [Mn^{7+}O_4^{2-}]^- + 8H^+$$

$$7H^+ + 7A^- \rightleftarrows 7HA$$

$$H^+ + MnO_4^- \rightleftarrows HMnO_4$$

Dans le cas d'interactions plus faibles le processus peut s'arrêter au stade de la formation du complexe ion métallique-eau, se dissociant ensuite avec détachement d'un ion H^+. Il n'existe cependant aucune corrélation directe entre la stabilité des différents hydroxydes et leurs degrés de basicité; en effet, on peut obtenir une solution fortement basique aussi bien par dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium, qui est très stable, qu'en mettant en suspension dans l'eau un précipité d'oxyde d'argent formant avec l'eau un hydrate tellement instable que l'on n'arrive pas à l'isoler.

Les métaux de transition forment chacun plusieurs oxydes et il est bien inutile de les citer et de les décrire tous. Nombreux sont les oxydes qui manifestent des propriétés amphotères à des degrés différents; les hydroxydes correspondants ne peuvent être obtenus que par des procédés indirects, car ils ne réagissent presque pas avec l'eau.

Les oxydes inférieurs sont solubles dans les acides, mais dans la règle leur solubilité diminue fortement par calcination.

Les oxydes de métaux de transition manifestent des propriétés semiconductrices. Une analyse très précise de leur composition montre que bien souvent la composition réelle ne correspond pas exactement à la formule chimique. Les oxydes de titane, d'étain, de molybdène, de fer et d'autres encore contiennent souvent un métal excédentaire dont les atomes fournissent des électrons à la bande de conduction, déterminant ainsi une conduction par électrons.

D'autre part, l'oxyde ferreux FeO, l'oxyde de nickel NiO, l'oxyde cuivreux CuO, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 renferment un excès d'oxygène et se caractérisent par un manque de métal, ce qui se traduit par la présence des sites métalliques vacants (lacunes) dans le réseau cristallin. Ces oxydes manifestent une conduction par trous.

La majorité de ces oxydes sont colorés et, du fait que leurs cations peuvent modifier leurs charges, ces oxydes se comportent comme des catalyseurs.

L'énergie de liaison dans les oxydes dépasse bien souvent l'énergie de liaison dans les hydrures des mêmes éléments. Les oxydes d'éléments du groupe IV se caractérisent par des énergies de liaison particulièrement importantes. En progressant dans chacun des sous-groupes du système périodique, on constate que l'énergie de liaison des atomes diminue à mesure que la masse atomique augmente, ce qui s'explique partiellement par un effet répulsif des « carcasses » atomiques (I. Syrkine et M. Diatkina); cette règle se trouve parfois compliquée du fait de l'accroissement du poids statistique des états ioniques; dans le sous-groupe des métaux alcalino-terreux on observe alors une variation inverse de l'énergie de liaison qui croît du magnésium au baryum.

1. Les oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux

Par combustion dans une atmosphère renfermant un excès d'oxygène, les métaux alcalins forment des peroxydes Na_2O_2, K_2O_4, Rb_2O_4, Cs_2O_4 (seul le lithium forme l'oxyde Li_2O). Par contre, un excès de métal lors de l'oxydation favorise la formation d'oxydes proprement dits. On obtient d'habitude les oxydes de métaux alcalino-terreux par décomposition à haute température des hydroxydes, des nitrates ou des carbonates correspondants. Mais il est fort difficile d'obtenir par ce procédé les oxydes de métaux alcalins à partir de leurs hydroxydes ou de leurs nitrates.

Il importe de noter que le lithium se comporte à la manière des métaux alcalino-terreux. Son carbonate et son hydroxyde, portés au rouge vif, se décomposent en fournissant respectivement CO_2 et Li_2O ou H_2O et Li_2O.

Par contre un métal aussi typique que le baryum se comporte comme un métal alcalin. Son carbonate ne se décompose par calcination qu'à grand-peine. Un tel comportement très particulier s'interprête en remarquant que l'accroissement du rayon atomique et du nombre d'électrons profonds accompagnant le passage de Be à Ba compense l'augmentation de la charge nucléaire et de la force de liaison des électrons lorsqu'on passe du groupe I au groupe II.

Les oxydes sont des corps cristallisés de couleur blanche. La coloration des peroxydes témoigne de liaisons électroniques assez lâches : Na_2O_2 est jaunâtre, K_2O_4 est d'un jaune et Rb_2O_4, d'un brun foncé. L'existence du peroxyde supérieur H_2O_4, prouvée par l'expérience, peut servir d'argument en faveur de la conception selon laquelle les peroxydes du type Me_2O_4 en seraient des dérivés.

En soumettant les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide à une oxydation, on peut obtenir des oxydes de formule Me_2O_3 ; l'oxyde Rb_2O_3 est de couleur noire, K_2O_3 est jaune et Na_2O_3, rose.

Par réaction avec l'eau, tous les peroxydes donnent en fin de compte des hydrates et de l'oxygène.

Les peroxydes de métaux alcalino-terreux se forment plus difficilement, comme on pouvait s'y attendre compte tenu de leur plus faible réactivité chimique. Seul le peroxyde de baryum se forme par chauffage de l'oxyde à l'air (à 700 °C) ; la présence de traces d'eau est indispensable pour faire progresser cette réaction. La formation de SrO_2 ne se réalise que sous forte pression d'oxygène (90 atm à 400 °C).

Les peroxydes de magnésium et de calcium sont connus sous forme hydrates obtenus en traitant les hydroxydes par de l'eau oxygénée ; on peut cependant isoler du peroxyde de calcium pur par déshydratation lente du peroxyde hydraté. Les peroxydes hydratés renferment soit des molécules d'eau $MeO_2 \cdot xH_2O$, soit des molécules d'eau oxygénée $MeO_2 \cdot xH_2O_2$ ($x \approx 2$).

2. Les oxydes d'éléments du groupe III

Les oxydes d'éléments du groupe III sont des composés très stables, dont le caractère basique s'accentue avec l'accroissement du poids et du rayon atomiques des éléments métalliques. L'anhydride borique B_2O_3 a des propriétés acides et réagit violemment avec l'eau en donnant de l'acide borique (plus exactement orthoborique) H_3BO_3. Dans les cristaux de l'acide, les molécules H_3BO_3 sont empilées en couches et sont unies dans chacune des couches par des liaisons hydrogène réparties de telle façon que chaque atome d'oxygène forme deux liaisons hydrogène :

```
                  H         H
                  |         |
         H        O····H—O         H
         |       /          \        |
—H····O—B<                  >B—O····H—
                 \          /
                  O····H—O
                  |         |
                  H         H
```

Les nombreux sels (borates) de l'acide borique dérivent de divers acides polyboriques qui sont inconnus à l'état isolé ; le borate le plus connu est, par exemple, le borax $Na_2B_4O_7$. On peut remplacer dans les borates une partie des atomes d'oxygène par des groupes —O—O—, ce qui conduit à la formation de perborates ; certains de ces composés du type $MeBO_4 \cdot H_2O$ ont pu être isolés à l'état pur. Ces corps s'hydrolysent dans l'eau en dégageant de l'eau oxygénée.

Aux températures élevées l'aluminium peut former des suboxydes Al_2O et AlO, bien que le seul oxyde stable soit Al_2O_3 appelé alumine, qui est obtenu en brûlant l'aluminium dans l'oxygène ou par calcination de l'hydroxyde ; cet oxyde ne réagit pratiquement pas avec l'eau ; après calcination poussée l'alumine perd sa faculté de se dissoudre dans les acides. L'alumine peut se présenter sous différentes variétés allotropiques se distinguant par leur réseau cristallin. Les ions aluminium de Al_2O_3 peuvent être échangés en solutions contre d'autres ions, réalisant ainsi la sorption chimique des ions. Par dissolution de l'hydroxyde d'aluminium dans les solutions alcalines on obtient des aluminates *). Ce n'est que dans les solutions alcalines concentrées que l'hydroxyde d'aluminium se comporte comme un acide et détache un ion H^+.

---

*) Ce que les chimistes ont coutume d'appeler aluminates sont des composés du type $Me^{I}Al(OH)_4$, où Me^{I} est le cation métallique monovalent. Ces composés se forment par dissolution d'hydroxydes dans des solutions alcalines. Les aluminates de formule $Me^{II}\,(Al_2O_4)$, appelés spinelles, existent dans la nature. Ils ne sont pas des sels de l'acide $HAlO_2$ et possèdent une structure plus compliquée, dont l'élément de structure est constitué par un groupe d'atomes d'oxygène entourant l'atome métallique $(Me^{II-6}O_4)$. La formule du spinelle de métal divalent doit donc s'écrire : Al_2MeO_4.

Lorsque la solution alcaline est moyennement concentrée, on doit tenir compte de la possibilité de fixation de l'hydroxyle OH^- sur la molécule $Al(OH)_3$, ce qui fait apparaître l'ion complexe $Al(OH)_4^-$. Dans les solutions d'hydroxyde d'ammonium, $Al(OH)_3$ ne se dissout pas. En faisant barboter du gaz carbonique dans une solution d'aluminate, contenant des ions $Al(OH)_4^-$, on précipite de l'hydroxyde $Al(OH)_3$ pur que l'on appelle alors de l'*orthohydroxyde* d'aluminium. Une calcination prolongée de l'hydroxyde fait apparaître la forme *méta* $AlO(OH)$. La forme *ortho* qui existe à l'état naturel est l'hydrargilite, la forme *méta* correspond à la bauxite, matière première pour la fabrication de l'aluminium.

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est obtenu par calcination du nitrate. Après calcination à haute température l'oxyde perd sa faculté de se dissoudre dans les acides et alcalis. Par ses propriétés essentielles cet oxyde rappelle l'oxyde d'aluminium.

L'hydroxyde de gallium $Ga(OH)_3$ est amphotère mais peut être dissout dans une solution d'ammoniac concentrée.

L'oxyde d'indium In_2O_3 se dissout dans les acides, mais est insoluble dans les solutions alcalines, ce qui témoigne de son caractère basique; l'hydroxyde d'indium $In(OH)_3$ est également soluble dans les acides; avec les solutions alcalines il forme une solution instable qui laisse précipiter une partie de l'hydroxyde préalablement dissout.

Le thallium forme un oxyde thalleux Tl_2O et un hydroxyde thalleux $TlOH$ qui fait preuve de propriétés basiques. L'oxyde thallique est peu stable et se décompose par chauffage modéré (100 °C) en oxygène et en oxyde inférieur. L'hydroxyde thallique $Tl(OH)_3$ n'existe probablement pas. Les précipités que l'on obtient en faisant agir de l'hydroxyde d'ammonium sur un sel de thallium sont constitués d'une solution solide sursaturée d'eau dans l'oxyde thallique.

3. Les oxydes d'éléments du groupe IV

Le carbone forme les oxydes CO, CO_2 et C_3O_2. L'oxyde de carbone CO ne réagit pas avec l'eau, mais avec les alcalis fondus il donne des sels de l'acide formique (les formiates) et peut être obtenu par action de l'acide sulfurique (utilisé en qualité de déshydratant) sur l'acide formique:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

Lors de la combustion du charbon, l'oxyde de carbone se forme en plus grandes quantités aux hautes températures. L'équilibre entre CO, C et CO_2 se déplace avec la température dans un sens tel qu'à 600-700 °K on n'obtient pratiquement que CO_2 et vers 1300 °K rien que CO. Par combustion du charbon on obtient un mélange de deux oxydes; les chaleurs de ces deux réactions sont:

$$C + O_2 = CO_2 + 94 \text{ kcal}$$

$$2C + O_2 = 2CO + 54 \text{ kcal}$$

En prenant la différence, nous trouvons:

$$C + CO_2 = 2CO - 40 \text{ kcal}$$

Il en résulte que la formation de CO à partir d'un mélange équilibré de charbon et d'oxydes est une réaction endothermique et que l'équilibre ne pourra être déplacé dans le sens de production de l'oxyde de carbone que par élévation de la température. Conformément à l'équation de l'isobare de la réaction (voir Chapitre IV, première partie):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

l'équilibre d'une réaction endothermique se déplace dans le sens de formation du produit final à mesure que la température s'élève.

Le problème des configurations électroniques des oxydes de carbone a fait l'objet de nombreuses recherches et se trouve actuellement plus ou moins élucidé. Il a été établi qu'à la formation de liaisons entre les atomes de carbone et d'oxygène participent des orbitales hybrides. La configuration électronique de l'atome de carbone à l'état normal est $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. En faisant passer un électron $2s$ sur l'orbitale p, cette dernière sera peuplée de trois électrons p dont un pourra produire avec un électron $2s$ une orbitale hybride $2s + 2p_x$. La majeure partie du nuage électronique de cette orbitale hybride sera dirigée dans le sens contraire à celui où se forme la liaison carbone-oxygène, mais une partie de ce nuage se trouvera dans l'espace internucléaire. La liaison $(1\sigma)^2$ entre les atomes de carbone et d'oxygène est assurée par l'orbitale atomique $2s$ de l'oxygène avec un petit apport de l'orbitale $2s + 2p_x$ de l'atome de carbone et par deux liaisons π. Une des orbitales π de la molécule CO est formée par l'orbitale $2p_y$ du carbone et par l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène, leurs contributions dans la liaison étant inégales, soit $0{,}42C(2p_y) + 0{,}81O(2p_y)$ (équation qui précise la participation de deux électrons), car la probabilité de séjour d'un électron au voisinage du noyau d'oxygène dépasse la probabilité pour qu'un électron circule autour du noyau de carbone. La deuxième orbitale π se trouve orientée dans une direction perpendiculaire à la première par rapport à l'axe de la molécule; elle renferme une orbitale $2p_z$ de l'atome d'oxygène et une orbitale $2p_z$ du carbone. Ainsi, à la liaison entre le carbone et l'oxygène participent six électrons et on peut donc considérer cette liaison comme triple.

La majeure partie du nuage hybride $(2s—2p_x)$ de l'atome de carbone est dirigée dans le sens opposé à celui de la liaison et, de ce fait, l'oxyde de carbone peut jouer le rôle de donneur d'électrons. L'atome d'oxygène possède également une orbitale hybride $(2s—2p)$ remplie d'électrons, mais qui ne prend pas part à la liaison entre atomes. Bien que cette liaison triple utilise six électrons, sa solidité est faible devant celle des liaisons triples usuelles. Selon Coulson, la raison en est l'asymétrie des orbitales π. La molécule CO est faiblement polaire, son moment dipolaire est orienté dans le sens de $\overset{-}{C}\overset{+}{O}$.

Dans la molécule CO_2 l'orbitale hybride de l'atome de carbone, qui est du type $2s \pm 2p_x$ (deux électrons), forme deux liaisons σ avec l'orbitale $2p_x$ de l'atome d'oxygène; l'oxygène fournit un électron à chacune des liaisons, de sorte qu'il lui reste trois électrons p; deux de ces électrons s'apparient et le troisième forme une liaison π avec l'électron p_z de l'atome de carbone. Le deuxième atome d'oxygène se comporte de façon analogue et forme une liaison π avec l'atome de carbone en utilisant son électron p. Il est évident que la probabilité pour que la liaison soit assurée précisément par l'électron p_z du premier atome d'oxygène et par l'électron p_y du second doit être égale à la probabilité de liaison par l'électron p_y du premier atome d'oxygène et par l'électron p_z du second. On peut donc permuter les électrons et l'état réel de la molécule correspondra à la superposition (résonance) de ces deux états équiprobables. On en tient compte dans l'établissement de la fonction d'onde symétrique de la molécule par la méthode L.C.A.O.

Une des propriétés caractéristiques de la molécule de l'oxyde de carbone est sa tendance à participer aux réactions d'addition. L'oxyde de carbone s'associe à l'hémoglobine sanguine en rejetant l'oxygène même lorsque la pression partielle de CO est très faible. En chauffant l'oxyde de carbone avec des poudres métalliques sous haute pression on obtient des combinaisons volatiles, les carbonyles, répondant à des formules telles que $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Ni(CO)_4$, $Rn(CO)_5$, $Mo(CO)_6$. Actuellement, on connaît plusieurs centaines de carbonyles. Certains trouvent des applications pratiques, le carbonyle fer $Fe(CO)_5$ est utilisé pour la purification du fer (procédé Mond). Les carbonyles manifestent des propriétés catalytiques (le cobalt carbonyle est utilisé dans la production des alcools à partir d'oléfines) et, d'une manière générale, sont doués d'une grande réactivité chimique.

Le cobalt hydrocarbonyle $HCo(CO)_4$ est gazeux à la température ordinaire, le nickel tétracarbonyle $Ni(CO)_4$ bout à 42 °C, il existe également des carbonyles solides, $[Co(CO)_4]_2$, par exemple.

Nombreux sont les carbonyles qui renferment plus d'un atome de métal par molécule, ces atomes étant directement liés les uns aux autres (le manganèse carbonyle, par exemple); ce type très particulier de liaison présente un intérêt considérable pour la théorie des liaisons chimiques. On connaît des carbonyles dans lesquels les groupes CO jouent le rôle de ponts entre les atomes métalliques (tel $Fe_2(CO)_9$).

Dans le manganèse carbonyle l'énergie de la liaison entre atomes de manganèse vaut 40 kcal/mole environ; ce carbonyle se caractérise par un point de fusion relativement élevé (155 °C); le rhénium carbonyle et le technétium carbonyle possèdent des propriétés analogues.

Pendant longtemps la structure des carbonyles représentait une énigme puisque dans leurs molécules les atomes neutres de métal sont liés à la molécule d'oxyde de carbone qui, ce faisant,

conserve dans une large mesure son caractère individuel. On suppose aujourd'hui que la formation des carbonyles est conditionnée, d'une part, par recouvrement de l'orbitale remplie de l'oxyde de carbone et d'une orbitale vide de l'atome métallique, ce qui fournit une liaison du type σ (type donneur-accepteur), et d'autre part, par recouvrement des orbitales *d* complètes du métal et des orbitales antiliantes vides de l'oxyde de carbone. Donc, dans une de ces liaisons l'oxyde de carbone joue le rôle de donneur d'électrons et dans l'autre c'est le métal qui est un donneur.

L'acide carbonique, dont le carbone figure à un degré d'oxydation +IV, est très instable et n'est connu qu'en solution; ses sels (les carbonates) sont plus stables, mais les carbonates acides en solution se décomposent au chauffage avec dégagement de gaz carbonique. Cela est dû à ce que la réaction

$$MeHCO_3 + H_2O = MeOH + H_2O + CO_2$$

se déplace constamment à droite par suite de la perte de CO_2. Le phénomène de respiration est également lié à la décomposition de bicarbonates sanguins. A la température du sang, ce processus ne pourrait se produire à une vitesse mesurable, si le sang ne renfermait pas un enzyme spécial, la carboanhydrase (composé du zinc), qui facilite la décomposition des bicarbonates jusqu'à rendre possible l'échange gazeux dans les poumons dans le laps de temps correspondant à une aspiration d'air.

La molécule CO_2 est linéaire, de même que la molécule C_3O_2. Ce dernier oxyde forme par réaction avec l'eau l'acide malonique $COOH—CH_2COOH$. On admet que la structure de la molécule C_3O_2 résulte de la superposition des structures de résonance suivantes:

$$\overset{-}{O}-C\equiv C-C\equiv \overset{+}{O}$$

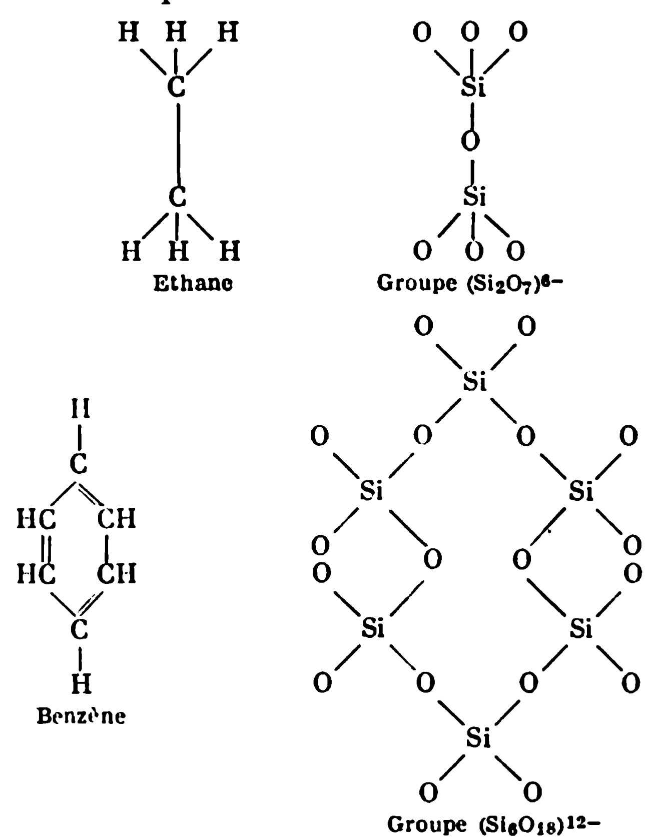
$$\overset{+}{O}\equiv C-C\equiv C-\overset{-}{O}$$

$$O=C=C=\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$$

Le dioxyde de silicium ou la silice est composé de tétraèdres SiO_4^{-4}, disposés de telle façon que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium. Les liaisons sont assurées par les orbitales sp^3 du silicium; des recherches ont permis de montrer que les liaisons entre le silicium et l'oxygène ne sont ni purement ioniques ni purement covalentes (comme dans le diamant), mais mixtes. Il est probable que l'ion Si^{4+} n'existe pas.

Puisque dans la silice tous les atomes d'oxygène sont liés aux atomes de silicium, les cristaux présentent les propriétés d'une molécule polymère unique; c'est ce qui les distingue des cristaux du dioxyde de carbone qui se caractérisent par un réseau moléculaire. Les différents tétraèdres SiO_4^{4-} peuvent s'unir par l'intermédiaire d'atomes métalliques; les valences libres des atomes d'oxygène peuvent dans certains cas être saturées par fixation d'atomes d'hydrogène. Les

différents silicates connus fournissent des exemples des différentes combinaisons de tétraèdres SiO_4^{4-}. Les tétraèdres peuvent être disposés en chaînes ou en bandes (les pyroxènes, l'amiante), former des plans paralèlles (les micas) ou des structures cycliques présentant des cycles à six chaînons, etc. Lorsque nous voulons mettre en évidence l'analogie entre le silicium et le carbone, nous devons tenir compte de la solidité des tétraèdres SiO_4^{4-} qui est caractéristique du silicium (ainsi que du germanium dont les liaisons Ge—O sont encore plus ioniques) et remplacer mentalement dans les composés organiques les atomes de carbone par ces tétraèdres:



Nous pouvons constater maintenant la grande similitude entre les structures des composés organiques et les éléments structuraux correspondants des silicates; l'analogie des propriétés chimiques n'apparaît pas aussi nettement, les silicates étant des corps inactifs aux températures modérées.

Lorsqu'on décompose par l'eau les composés hydrohalogénés du silicium, on obtient un corps composé assez stable appartenant à la classe des siloxanes et qui se caractérise par l'existence de deux groupes de silicium reliés entre eux par un pont d'oxygène $H_3Si—O—SiH_3$. Dans les solutions alcalines, le siloxane se décompose en donnant de l'acide silicique.

Par action de l'eau sur le siliciure de calcium, Kautsky obtint un composé appelé *siloxène* de formule générale $(Si_6H_6O_3)_x$. Ce silo-

xène est insoluble dans l'eau et les autres solvants, est tensio-actif et, sous l'action des halogènes, substitue ceux-ci à ses atomes d'hydrogène.

Une propriété très curieuse du siloxène est qu'il adsorbe les colorants luminescents; si on traite le siloxène par un oxydant (permanganate), la réaction d'oxydation incite la luminescence des molécules de colorant se trouvant à une certaine distance des régions de la surface qui ont été soumises à l'oxydation, ce qui signifie que l'énergie dégagée lors de l'oxydation migre à travers le réseau du siloxène.

Parmi les oxydes d'étain c'est l'oxyde stannique SnO_2 ayant le plus haut degré d'oxydation qui est le plus stable; dans le cas du plomb, c'est l'oxyde plombeux PbO qui est le plus stable. L'oxyde plombique PbO_2 est un oxydant énergique (à son contact l'hydrogène sulfuré s'enflamme), tandis que l'oxyde stannique SnO_2 ne possède pas ce pouvoir.

SnO_2 est obtenu par calcination de l'oxalate ou de l'étain hydraté; son hydroxyde est un composé amphotère donnant des stannates par réaction avec les alcalis. Lorsqu'on acidifie une solution de stannates, on obtient un précipité volumineux d'acide stannique qui vraisemblablement est un gel de l'oxyde stannique (acide α); en soumettant de l'étain à l'action de l'acide nitrique, on obtient une forme beaucoup moins active d'acide stannique (acide β); la différence des propriétés de ces deux formes est due en partie au degré de dispersion des particules de l'acide.

L'oxyde plombeux PbO se dissout aisément dans les acides, manifestant par là même son caractère basique; il se dissout difficilement dans les bases en donnant des plombites. L'oxyde plombique PbO_2 chauffé avec des oxydes fortement basiques forme des plombites (IV) de formule générale $Me^{I}_2PbO_3$. Le caractère basique de PbO_2 ne se perçoit qu'à peine, il ne se dissout que fort peu dans les acides. Le plomb forme encore un oxyde, Pb_3O_4, qui est un oxyde mixte; on peut le considérer comme un sel $Pb_2(PbO_4)$.

4. Les oxydes d'éléments du groupe V

Tous les oxydes de l'azote sont thermodynamiquement instables, c.-à-d. se caractérisent par des valeurs positives de ΔG^0_{298} et sont des composés endothermiques. Les chaleurs de formation ont les valeurs suivantes: N_2O 19,5 kcal/mole, NO 22,5 kcal/mole, N_2O_3 10 kcal/mole.

L'oxyde nitreux N_2O se décompose dès 500 °C en ses constituants et de ce fait peut entretenir la combustion même du bois ou du papier. Cet oxyde ne réagit pas avec l'eau, mais s'y dissout en assez grandes quantités. L'eau atmosphérique renferme des traces de N_2O.

L'oxyde nitrique NO ne se forme au sein d'un mélange d'azote et d'oxygène qu'aux très hautes températures de l'ordre de 3000 °C.

suivant le mécanisme des réactions en chaîne:

$$O + N_2 = NO + N$$
$$N + O_2 = NO + O$$

Cet oxyde amphotère et relativement stable manifeste une tendance marquée aux réactions d'addition (avec le chlore il forme le chlorure de nitrosyle NOCl), il fait partie des nitroprussiates, $Na_3[Fe(CN)_5NO]$ par exemple.

La molécule d'oxyde nitrique est probablement constituée de la manière suivante: $:N \equiv \ddot{O}:$; c'est donc un radical. L'oxyde nitrique peut additionner un électron, par exemple, dans son combinaison avec le sodium $Na^+[NO]^-$.

L'anhydride nitrique N_2O_3 est très instable; à 25 °C dans un mélange en équilibre:

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO_2 + NO$$

sa teneur ne dépasse pas 10 %.

Par réaction avec l'eau le dioxyde d'azote NO_2 donne les acides nitrique et nitreux, l'oxydation ultérieure fournit en tant que produits finals l'acide nitrique et l'oxyde nitrique. Le dioxyde d'azote tend à former des dimères.

Le tétroxyde d'azote (l'anhydride nitroso-nitrique) N_2O_4 possède tant à l'état gazeux qu'à l'état solide une structure plane; une de ses formes de résonance répond au schéma:

```
O           O
 \\+     +//
   N —— N
 -/       \-
O           O
```

Le tétroxyde d'azote est chimiquement très actif. D'un intérêt particulier sont ses réactions d'addition avec différents composés organiques. On peut admettre que l'atome d'azote électropositif fixe l'oxygène éthéré qui joue le rôle de donneur d'électrons:

```
O     OR₂     O
 \\+   ↓   +//
   N ——— N
 -/         \-
O             O
```

Une molécule de tétroxyde d'azote peut également fixer deux molécules d'éther. Le tétroxyde d'azote forme des composés analogues avec l'acétone, l'acide acétique, le benzonitryle, l'acétonitryle, etc. Dans des solvants fortement basiques, donneurs d'électrons (la triéthylènamine, la pyridine), le tétroxyde d'azote se dissocie en ions nitrate NO_3^- et nitrosonium NO^+, de sorte que l'on obtient des particules solvatées du nitrate de nitrosonium $NO^+—NO_3^-$.

Les acides de l'azote, nitrique et nitreux, bien que l'azote soit un élément typiquement métalloïde, peuvent manifester à un degré

très modeste des propriétés basiques. Ce fait illustre le caractère tout conventionnel des notions d'acide et de base. Selon la nature du milieu dans lequel se trouve placé un corps donné et selon la nature de son « partenaire chimique », ce corps se comportera de différentes façons et donc le caractère amphotère est un phénomène beaucoup plus répandu que l'on ne laisse l'entendre dans les manuels de chimie élémentaires.

Une faible dissociation de l'acide nitrique selon un schéma basique peut être observée dans des milieux contenant des acides forts. On connaît, par exemple, le chlorate de nitrosyle $NO^{+}[ClO_4]^{-}$ qui possède des propriétés rappelant celles des sels (le chlorure de nitrosyle gazeux est tout formellement un sel, mais on ne peut le considérer comme tel).

Dans l'acide nitrique pur (sans les moindres traces d'eau) on arrive également à observer la présence de cations nitronium (ou nitronyle) NO_2^{+}. Il s'agit probablement de l'équilibre des différentes formes qui apparaissent lors de la dissociation de l'acide nitrique:

$$3HNO_3 = N_2O_5 + NO_3^- + H_3O^+ \longrightarrow H_3O^+ + 2NO_3^- + \underset{\text{Cation nitronium}}{NO_2^+}$$

On connaît des sels de nitronium: NO_2ClO_4, NO_2F, NO_2HSO_4, etc.

Le rapport des rayons de l'ion oxygène (O^{2-}) et des métalloïdes est tel que dans le cas de l'azote c'est la configuration plane de NO_3^-, où l'ion azote est entouré par trois ions oxygène, qui est la plus stable.

La structure de la molécule d'acide nitrique se présente de la manière suivante:

H—O, N, O, O; 115°, 115°, 130° ou encore $H:\ddot{O}:N::\ddot{O}$ avec $:\ddot{O}:$ et $H-O-\overset{+}{N}\langle^{O}_{\bar{O}}$

Il doit être bien entendu que ce n'est qu'une des formes de résonance possibles.

Dans le groupe NO_3^- à structure plane, l'azote électropositif est à l'état tétravalent. Il forme avec un des atomes d'oxygène une liaison double en cédant deux électrons célibataires et, avec les deux autres atomes, des liaisons simples en perdant encore deux électrons. Les charges négatives provenant de l'azote et du cation H^+ sont localisées sur les atomes (ions) d'oxygène.

Pendant longtemps on n'arrivait pas à préparer l'acide H_3NO_4 (l'analogue de l'acide orthophosphorique) et ce n'est qu'en 1937 que Zintel, en chauffant un mélange d'oxyde de sodium et de nitrite de sodium, réussit à préparer l'orthonitrate de sodium Na_3NO_4, sel de l'acide orthonitrique. Ce sel est décomposé par l'eau avec formation de NaOH et de $NaNO_3$.

L'acide nitrique est un oxydant des plus énergiques. Même dilué, cet acide réagit avec les métaux et les oxydes et donne des oxydes d'azote (avec le zinc il se forme même des sels d'ammonium). L'activité oxydante de l'acide nitrique peut être estimée d'après la valeur du potentiel de la réaction

$$4H^+ + 2NO_3^- + 2\bar{e} = 2H_2O + N_2O_4$$

qui est égal à 0,80 V. L'acide concentré agit comme un oxydant énergique, mais une diminution de la concentration d'ions H^+ atténue cet effet, car la valeur du potentiel dépend du *p*H.

Latimer fait remarquer que la première étape de la réduction de l'acide consiste en formation de l'acide nitreux:

$$NO_3^- + 3H^+ + 2\bar{e} = H_2O + HNO_2, \quad E = 0{,}94V$$

La formation des oxydes d'azote lors de la réaction de l'acide nitrique avec les corps oxydables est autocatalytique du fait d'une série de transformations:

$$\text{électron (formé par le corp oxyde)} + NO_2 \rightarrow NO_2^-$$

$$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2, \quad HNO_3 + HNO_2 \rightarrow H_2O + 2NO_2$$

deux molécules de dioxyde d'azote réagissant ensuite avec les électrons du corps oxydé.

L'action nitrante de l'acide nitrique consiste à introduire dans les composés organiques des groupes nitro NO_2 (par exemple, $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$).

Les composés oxygénés du phosphore sont plus stables que ceux de l'azote. Par oxydation du phosphore à l'air on obtient le radical PO (phosphoryle) et un atome (biradical) d'oxygène; ce dernier se réunit à une molécule O_2 et donne O_3; le processus d'oxydation s'accompagne d'une luminescence. La vitesse d'oxydation du phosphore croît jusqu'à une pression d'oxygène égale à 3 000 mm Hg; un accroissement ultérieur de la pression réduit la vitesse d'oxydation qui devient pratiquement nulle par le fait que l'oxydation du phosphore procède par une chaîne de réactions.

L'anhydride phosphoreux P_2O_3 est dimère (P_4O_6); par réaction avec l'eau il donne PH_3 et H_3PO_4. Parmi les oxydes de phosphore on connaît l'anhydride hypophosphorique P_2O_4, analogue au tétroxyde d'azote, qui par réaction avec l'eau donne H_3PO_3 et H_3PO_4. De même que le tétroxyde d'azote, il est un anhydride mixte.

L'anhydride phosphorique P_2O_5 est en fait un corps polymère, dont on connaît au moins trois modifications cristallines. D'habitude on se trouve en présence de la forme à structure tétraédrique (fig. 78).

Les acides phosphorique H_3PO_4 et phosphoreux H_3PO_3 sont stables et ne possèdent pas de propriétés oxydantes. Parmi les acides du phosphore, une place particulière revient à ceux dans lesquels une partie des atomes d'hydrogène est directement liée au phosphore, à ce point de vue ces acides sont semblables aux acides organiques.

Ce sont les acides hypophosphoreux H_3PO_2 et phosphoreux H_3PO_3; le premier est monobasique, le second dibasique. Ces deux acides manifestent le pouvoir réducteur. Leur structure peut être illustrée par les schémas:



On connaît des dérivés d'une autre forme de l'acide H_3PO_3:

OH
HO—P
OH

Dans la molécule de l'acide hypophosphorique $H_4P_2O_6$ les deux atomes de phosphore sont directement liés l'un à l'autre. Cependant,

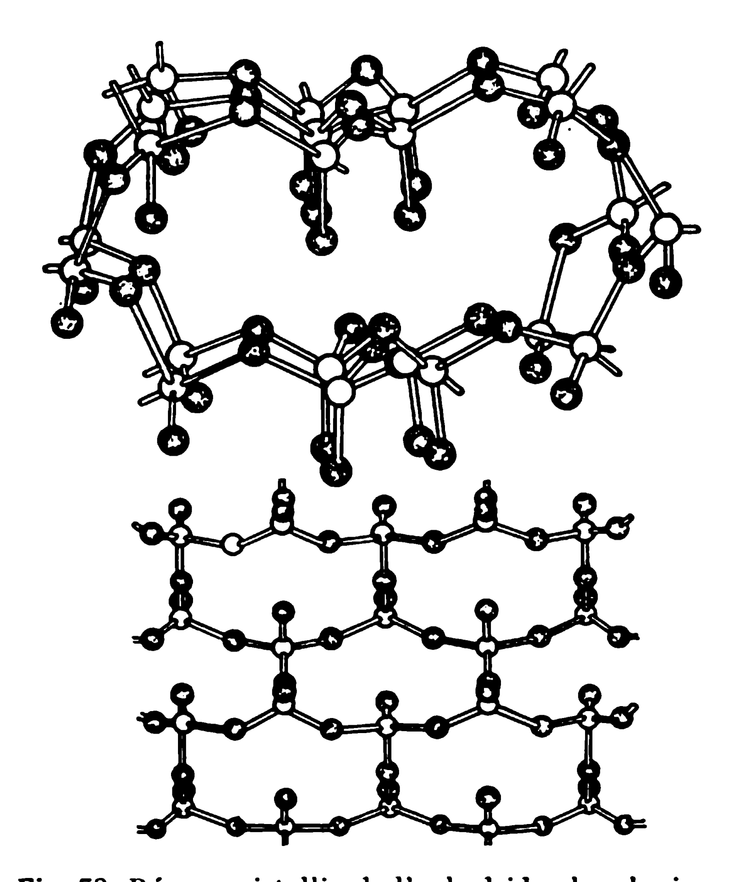


Fig. 78. Réseau cristallin de l'anhydride phosphorique

il est plus courant que les liaisons soient établies en chaîne entre les tétraèdres PO_4, comme c'est le cas des polyphosphates. La structure

de $H_4P_2O_6$ et celle d'un triphosphate peuvent être représentées par les schémas :

$$O{=}P(OH)_2{-}P(OH)_2{=}O \qquad Me^{I}_{5}\left[\bar{O}-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-\bar{O}\right]$$

On connaît également des métaphosphates à structure cyclique, par exemple le trimétaphosphate :

$$Me^{I}_{3}\left[\text{cycle } (PO_2^-{-}O)_3 : \text{trois groupes } \bar{O}{-}P({=}O) \text{ reliés par des ponts } {-}O{-}\right]$$

L'étude des propriétés des oxydes d'arsenic, d'antimoine et de bismuth trivalents laisse apparaître un accroissement progressif de la solidité des molécules et un renforcement du caractère basique. Les chaleurs de formation de ces oxydes sont assez élevées, la plus importante est celle du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 (168 kcal/mole). La solubilité dans l'eau est très faible, et ainsi qu'on pouvait le prévoir, c'est l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 qui est le moins soluble ($2 \cdot 10^{-8}$ mole/l), la solubilité de l'oxyde d'antimoine est mille fois plus élevée et celle de l'oxyde d'arsenic, cent mille fois plus grande.

L'acide arsénique H_3AsO_4 et l'acide *méta*-antimonique $HSbO_3$ forment des sels, ceux de l'acide *méta*-antimonique correspondent à sa forme hydratée $HSb(OH)_6$.

Les hydroxydes trivalents sont amphotères, bien que l'acide arsénieux (qui existe sous deux formes $HAsO_2$ et H_3AsO_3) manifeste un caractère acide. L'hydroxyde $Sb(OH)_3$ présente déjà un caractère basique très accentué et l'hydroxyde de bismuth $Bi(OH)_3$ est une base véritable dont les propriétés acides sont à peine décelables en milieu fortement alcalin.

5. Les oxydes d'éléments du groupe VI

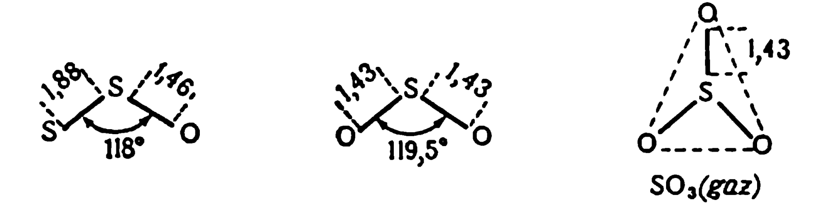
Les oxydes de soufre sont de véritables anhydrides ; les composés du soufre tétravalent manifestent une tendance à passer à l'état hexavalent et présentent donc un pouvoir réducteur.

Une place à part revient à l'hémioxyde de soufre S_2O ($S = S = O$), dans la molécule duquel la densité électronique est répartie de telle façon que l'atome de soufre se trouvant au milieu porte une charge positive et joue ainsi le rôle de cation. C'est un corps gazeux qui se

forme par action d'une décharge électrique sur un mélange de gaz sulfureux et de vapeur de soufre; il résiste assez bien à l'oxydation, mais on peut le décomposer par l'eau. C'est un composé polaire.

L'anhydride sulfureux SO_2 est également polaire, avec un moment dipolaire égal à 1,59.

Contrairement aux oxydes inférieurs, l'anhydride sulfurique SO_3, qui a une structure tétraédrique, n'est pas polaire. La structure des molécules de différents oxydes de soufre est illustrée par les schémas suivants:



SO_3(*gaz*)

L'anhydride sulfureux à l'état liquide peut dissoudre certains sels (le fluorure de lithium par exemple) ainsi que l'azote. Les solutions de sels dans l'anhydride sulfureux liquide sont conducteurs d'électricité. L'eau s'y dissout à l'état de molécules isolées qui ne forment pas de dimères ou trimères.

L'acide sulfureux H_2SO_3 est un acide faible ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$) et il est vraisemblable que dans sa molécule l'atome d'hydrogène soit directement lié à l'atome de soufre; pour ses sels on adopte deux formules

$$\begin{matrix} HO & & \\ & \diagdown & \\ & & S=O \\ & \diagup & \\ HO & & \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} HO & & O \\ & \diagdown \; \diagup\!\!\diagup & \\ & S & \\ & \diagup \; \diagdown\!\!\diagdown & \\ H & & O \end{matrix}$$

L'acide sulfureux est un oxydant plus énergique que l'acide sulfurique H_2SO_4 dilué, ce qui ressort des valeurs de leurs potentiels d'oxydo-réduction:

$$4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} = H_2O + H_2SO_3, \quad E = 0{,}17\,V$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} = 3H_2O + S, \quad E = 0{,}45\,V$$

L'acide sulfurique concentré est cependant plus actif et est un oxydant plus puissant que l'acide sulfureux.

On connaît l'acide dithioneux $H_2S_2O_4$ dont les molécules présentent les mêmes particularités structurales que l'acide sulfureux, c.-à-d. qu'elles peuvent être décrites par l'une des formules suivantes:

$$\begin{matrix} HO & & & & OH \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & S & \text{———} & S & \\ & \diagup\!\!\diagup & & \diagdown\!\!\diagdown & \\ O & & & & O \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} & O & O & \\ & \| & \| & \\ H- & S & - S & -H \\ & \| & \| & \\ & O & O & \end{matrix}$$

Les nombreux acides polythioniques répondant à la formule générale $H_2S_4O_6$ se caractérisent par l'existence de longues chaînes en zigzag formées par les atomes de soufre.

L'anion $S_4O_6^{2-}$ a la structure suivante (l'angle (S — S) étant égal à 104°):

```
  O     S     S     O
   \   / \   / \   /
O — S     S     S — O
   /               \
  O                 O
```

Lorsque le nombre de chaînons d'une telle chaîne dépasse six, elle devient instable, mais l'existence de ces chaînes montre néanmoins que la tendance à former des polymères linéaires est commune à toute une série d'éléments et pas seulement au carbone.

6. Les oxydes d'éléments du groupe VII

Les oxydes de fluor comportent un atome d'oxygène électropositif; c'est le seul groupe de composés où l'oxygène porte une charge positive. L'oxyde de fluor appelé encore oxygène fluoré s'obtient par action du fluor sur une solution à 2 % d'hydroxyde de sodium; c'est un gaz qui bout à —145 °C. Sa molécule a une forme triangulaire:

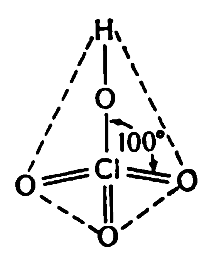
O 1,41
F 103° F

L'oxygène fluoré ne réagit pas avec l'eau, mais c'est un oxydant puissant; il est un composé endothermique dont la chaleur de formation est égale à 5,5 kcal/mole. On connaît également des composés peroxydés du fluor, tel que F_2O_2, qui tous sont des oxydants très puissants.

Les oxydes de chlore Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7 sont tous des composés endothermiques, thermodynamiquement instables. L'anhydride hypochloreux Cl_2O est un liquide explosif qui bout à +2 °C et forme avec l'eau l'acide hypochloreux HClO. Le dioxyde de chlore ClO_2 ne réagit que lentement avec l'eau en donnant les acides chloreux $HClO_2$ et chlorique $HClO_3$. Cl_2O_7 est l'anhydride de l'acide perchlorique $HClO_4$. Les molécules des deux premiers oxydes ont une forme triangulaire, tandis que dans la molécule d'anhydride perchlorique les groupes pyramidaux ClO_3 sont reliés entre eux par un atome d'oxygène:



ClO_3, qui peut être obtenu en faisant agir O_3 sur ClO_2, est un radical relativement stable; est encore plus stable Cl_2O_6; c'est un liquide dont les molécules forment les ions ClO_2^+ et ClO_4^-. L'acide le plus stable est l'acide perchlorique $HClO_4$, dont la molécule se présente sous forme d'une pyramide:



C'est un oxydant; il est possible qu'à l'état liquide l'acide $HClO_4$ renferme Cl_2O_7 libre et $H_3O \cdot ClO_4$ (perchlorate d'hydroxonium).

L'acide chlorique $HClO_3$ ne peut être obtenu qu'en solution correspondant à l'hydrate $HClO_3 \cdot 7H_2O$. Cet acide est un oxydant particulièrement puissant au contact duquel certains composés organiques s'enflamment. Ses sels, les chlorates, sont utilisés dans l'industrie des allumettes et en pyrotechnie; ils sont des herbicides, car l'ion ClO_3^- est toxique pour les cellules végétales.

L'acide hypochloreux HClO est très instable et peu dissocié; il est inconnu à l'état pur, mais on peut en préparer des solutions assez concentrées (jusqu'à 5 mole/l); ces solutions ont une coloration jaune. Il est probable qu'il existe également l'acide H—Cl—O instable.

La réaction du chlore avec l'eau (réaction endothermique) conduit à la formation de HCl et de HClO; il se produit donc une répartition d'électrons entre atomes de chlore telle qu'un atome de chlore devient plus négatif et l'autre moins négatif qu'initialement.

Selon les conditions HClO se décompose soit en dégageant de l'oxygène (action de la lumière sur $HCl + O_2$), soit en donnant Cl_2O et H_2O (action de déshydratants).

A chaud se déroule la réaction

$$3HClO = HClO_3 + 2HCl$$

sur cette réaction est basée la production des chlorates. L'acide hypochloreux HClO est un oxydant énergique; à mesure que la valence du chlore croît, l'activité oxydante des acides du chlore diminue, tandis que leur aptitude à la dissociation et leur stabilité augmentent (par rapport à une décomposition s'accompagnant d'une variation de la valence du chlore).

Les composés oxygénés de l'iode possèdent également des fonctions oxydantes. Un système oxydant particulièrement énergique est constitué par les iodates, sels de l'acide iodique HIO_3, et les periodates, sels de l'acide periodique H_5IO_6. Le potentiel de la réaction $H_5IO_6 + H^+ + 2\bar{e} = IO_3^- + 3H_2O$ est égal à 1,6 V (en solution acide).

7. Les oxydes d'éléments des groupes latéraux

Les oxydes d'or Au_2O et Au_2O_3 ne sont stables à l'échauffement que jusqu'à 280 °C où ils se décomposent. L'oxyde cuivreux Cu_2O est thermiquement stable. Les oxydes de cuivre ont des propriétés faiblement amphotères (ne se dissolvent que légèrement dans les alcalis). L'oxyde cuivreux se dissout dans une solution aqueuse d'ammoniac en formant un complexe incolore $Cu(NH_3)_2OH$.

L'oxyde d'argent Ag_2O, par agitation dans de l'eau, donne une solution alcaline. L'hydroxyde d'argent AgOH se dissocie à fond et il est inconnu à l'état pur; dans une solution fortement alcaline on décèle la présence d'ions AgO^-; l'argent présente un caractère faiblement amphotère.

Le sesquioxyde d'or Au_2O_3 correspond à l'hydrate $HAuO_2$ qui est un composé amphotère. On connaît les sels de cet acide appelés aurates.

Les oxydes de zinc, de cadmium et de mercure, où le métal est à l'état divalent, ne réagissent pas avec l'eau, mais se laissent dissoudre dans les acides. On connaît un oxyde mercureux Hg_2O qui est cependant très instable et se décompose en mercure et en oxyde mercurique HgO.

Les oxydes de scandium, d'yttrium, de lanthane et de lanthanides de formule générale E_2O_3 ont des températures de fusion élevées (de l'ordre de 2 000 °C), présentent un caractère basique et sont obtenus par calcination de carbonates ou d'hydroxydes. L'activité des oxydes diminue après calcination. Cependant, le caractère basique de l'oxyde de lanthane La_2O_3 est à tel point marqué que même après calcination, il réagit fort bien avec les acides; il est vrai qu'après calcination ses propriétés basiques sont atténuées et il ne se dissout bien que dans les solutions d'acides chaudes.

Les hydroxydes de scandium, d'yttrium et de lanthane sont insolubles dans l'eau. C'est l'hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$ qui possède le caractère basique le plus marqué et au contact de l'eau il se transforme graduellement en carbonate.

Dans le groupe des oxydes de titane, de zirconium, d'hafnium et de thorium ce n'est que chez l'oxyde de titane que les propriétés acides prédominent, les autres oxydes étant basiques; le dioxyde de thorium possède le caractère basique très accusé.

Le titane forme les oxydes suivants: TiO, Ti_2O_3, TiO_2 et Ti_2O_5. L'oxyde inférieur TiO se présente sous l'aspect d'une poudre de couleur dorée; c'est un composé très stable qui fond à 1 700 °C et ne se laisse réduire que fort difficilement. En chauffant du dioxyde de titane TiO_2 avec du magnésium dans une atmosphère d'hydrogène, on peut obtenir l'oxyde Ti_2O_3; l'oxyde Ti_2O_5 est de couleur bleu pâle et n'est stable qu'aux températures élevées. Par combustion du titane on obtient TiO_2 (de couleur blanche). Il est insoluble dans les acides et les bases (solutions diluées), mais se dissout bien dans

l'acide sulfurique concentré. Une solution acide de sulfate de titane donne par réaction avec des alcalis l'acide α-titanique; par évaporation à sec d'un mélange de cet acide et des solutions alcalines, on obtient des titanates, sels de l'acide titanique H_2TiO_3.

Le titane trivalent forme l'hydroxyde $Ti(OH)_3$ qui s'oxyde avec une telle facilité qu'en présence d'eau et d'oxygène en solution faiblement alcaline il se transforme en $Ti(OH)_4$ et eau oxygénée:

$$Ti(OH)_3 + 1/2O_2 + H_2O = Ti(OH)_4 + 1/2H_2O_2$$

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 fond à 2 700 °C environ et fraîchement préparé (après calcination modérée) se laisse dissoudre dans les acides. Avec des alcalis fondus il manifeste des propriétés faiblement acides et forme des zirconates $Me_2^IZrO_3$.

Les oxydes d'hafnium ressemblent beaucoup aux oxydes de zirconium. Le dioxyde de thorium ThO_2 pris sous forme de poudre fine se dissout aisément dans les acides, mais ne réagit pas avec les alcalis.

Les oxydes supérieurs des éléments du groupe V (vanadium, niobium et tantale) présentent des propriétés nettement acides, ce qui illustre le fait qu'à mesure de la progression vers la fin d'une période, les éléments deviennent de plus en plus métalloïdes. Le protactinium, qui se caractérise par une masse atomique élevée et un grand rayon atomique, fait apparaître le renforcement de la fonction basique.

Le vanadium forme des oxydes où il est di, tri, tétra et pentavalent. L'hydroxyde de vanadium divalent est une base. L'hydroxyde de vanadium trivalent s'oxyde très facilement: l'oxyde correspondant forme des combinaisons avec les oxydes de calcium, de manganèse, de fer. L'anhydride vanadique V_2O_3 catalyse activement des réactions d'hydrogénation. L'oxyde de vanadium tétravalent présente un caractère amphotère et les sels s'hydrolysent en donnant des composés du vanadyle, c.-à-d. des composés dans lesquels le rôle de cation est assumé par VO^{2+}, par exemple le chlorure de vanadyle $VOCl_2$, le sulfate de vanadyle $VOSO_4$. Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 ne réagit que faiblement avec l'eau, mais avec les alcalis il forme des sels de l'acide vanadique, les vanadates. Le vanadium et les autres éléments du groupe latéral manifestent une tendance marquée à la formation de complexes. Dans des solutions de vanadates, ayant des pH différents, il se forme des anions polyvanadiques: $V_2O_7^{4-}$ (pH de 10 à 12) et $V_{10}O_{28}^{6-}$ (pH de 6 à 8). Dans des solutions plus acides ($p\text{H} < 1$) apparaît le cation vanadyle.

Le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 fondu avec des alcalis forme des orthoniobates, sels de l'acide orthoniobique H_3NbO_4. Traités par l'eau, ils se transforment en sels de l'acide métaniobique $HNbO_3$, qui ressemble à l'acide nitrique. Le fluorure de niobium forme facilement des sels doubles du type NbF_5MeF.

Le pentoxyde de tantale Ta_2O_5 est insoluble dans l'eau et dans les acides. Par fusion avec des alcalis on obtient des sels de l'acide

orthotantalique, qui sont analogues aux sels de l'acide orthoniobique. L'étude du pentoxyde de tantale se trouve compliquée par sa faculté d'adsorber les corps les plus divers, et de ce fait il est souvent difficile de distinguer ses composés chimiques et les produits formés par chimisorption sur la surface de l'oxyde.

Le protactinium ne forme aucun anion et dans les solutions aqueuses de sels de protactinium pentavalent on ne trouve que des cations protactinyle PaO_2^+. Le molybdène donne toute une série d'oxydes MoO_3, MoO_2, Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, etc. Le tungstène forme les oxydes WO_2, WO_3, W_9O_{11}, $W_{10}O_{29}$.

Les trioxydes de molybdène MoO_3 et de tungstène WO_3 ne réagissent pas avec l'eau, mais avec les bases ils forment les sels des acides molybdique H_2MoO_4 et tungstique H_2WO_4.

En général, les molybdates présentent une composition variable, ce qui dépend de leur mode de préparation; dans ces sels chaque groupe Me_2^IO est lié à plusieurs groupes MoO_3, aussi les appelle-t-on des polymolybdates. Dans les solutions acides de phosphates, le molybdate d'ammonium donne un précipité jaune, qui est un réactif utilisé en chimie analytique pour identifier l'ion phosphate. Il est un sel de l'hétéropolyacide dont les molécules peuvent être considérées comme résultant de la substitution dans H_3PO_4 de groupes Mo_3O_{10} aux atomes d'oxygène; le sel ammoniacal de cet acide a pour formule $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]\cdot 6H_2O$. Dans ces molécules les groupes MoO_6 entourent l'atome (ion) de phosphore et sont répartis en coordinence tétraédrique de telle sorte qu'un certain nombre d'atomes d'oxygène soient communs à plusieures groupes, ce qui explique la formule Mo_3O_{10}.

Ce mode d'obtention des hétéropolyacides peut être utilisé pour préparer des corps dans lesquels d'autres éléments assument la fonction d'ion central; on pourra, par exemple, substituer aux atomes d'oxygène des acides tungstique, silicique, arsénique des groupes Mo_3O_{10}, W_3O_{10}, W_2O_7, etc.

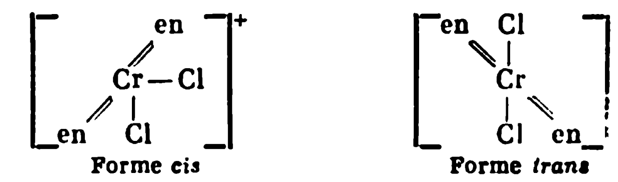
Lorsqu'on substitue aux atomes d'oxygène d'un acide considéré des radicaux de ce même acide, on obtient des isopolyacides dont un exemple est fourni les acides $H_2Cr_2O_7$ et $H_2Cr_3O_{10}$, qui peuvent être aisément préparés à partir de l'acide H_2CrO_4 par substitution des groupes CrO_4 aux atomes d'oxygène.

L'hydroxyde chromique $Cr(OH)_3$ est amphotère, cependant il ne se dissout pas dans les solutions faiblement basiques en y subissant seulement une peptisation suivie de formation d'une solution colloïdale. Dans les solutions fortement basiques la molécule d'hydroxyde s'associe les hydroxyles de sorte qu'en plus de l'ion chromite $Cr(OH)_4^-$ on voit apparaître des ions complexes $Cr(OH)_6^{3-}$, $Cr(OH)_7^{4-}$, $Cr(OH)_8^{5-}$.

On connaît également des composés de chrome tétravalent; on les obtient par chauffage d'un mélange d'hydroxochromates et d'oxydes métalliques en présence de vapeur d'eau (Ba_2CrO_4 par exemple).

Le chrome forme un grand nombre de complexes. Des complexes particulièrement stables peuvent être obtenus par réaction des sels chromiques avec les oxalates alcalins pris en excès: $Me[Cr(C_2O_4)_3]$. Ces complexes forment des isomères optiques qui furent isolés dès 1922 par Werner.

Les complexes à base d'éthylènediamine donnent des formes *cis* et *trans*. Dans la forme *cis* les deux molécules d'éthylènediamine (en) sont en positions voisines et dans la forme *trans* elles sont en positions opposées:



Forme *cis* Forme *trans*

Traités par une solution d'eau oxygénée, les composés du chrome hexavalent forment divers composés peroxydés dont le plus simple est le peroxyde de chrome CrO_5 qui n'existe qu'en solution. Le peroxyde de chrome ne se forme qu'en solution acide et la solution est colorée en bleu. On connaît d'autre part des perchromates de couleur rouge, répondant à la formule générale:

```
┌O      O—O—  ┐
│ \    /      │
│  Cr—O—O—    │  Me₃⁺
│ /    \      │
└O      O—O—  ┘
```

ainsi que des perchromates de couleur bleue:

```
┌ O——O      O——O   ┐
   \ /        \ /
 ⁻O—Cr—O—O—Cr—O⁻     Me₂⁺
   / \        / \
└ O——O      O——O   ┘
```

dont la structure est analogue à celle du peroxyde CrO_5:

```
 O——O
  \ /
  Cr=O
  / \
 O——O
```

Le manganèse forme les oxydes MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_2O_7. MnO présente un caractère basique, Mn_2O_3 est très instable et MnO_2 est amphotère. Mn_2O_7 est un liquide explosif de couleur verte. En présence d'eau il se transforme en acide permanganique $HMnO_4$ qui est un acide fort. Cet acide n'est pas isolé à l'état pur, mais on connaît fort bien ses sels, les permanganates, oxydants très puissants. Le pouvoir oxydant des permanganates peut être estimé par

la détermination du potentiel du système: $8H^+ + MnO_4^- + 5\bar{e} = 4H_2O + Mn^{2+}$, qui est égal à 1,51 V.

Si on considère la réaction

$$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$$

on peut constater que lorsqu'elle évolue de droite à gauche, l'ion manganeux est un donneur d'électrons, donc un réducteur; le potentiel de cette réaction ne vaut que 1,23 V; dans un milieu renfermant à la fois des ions permanganate et des ions manganeux, le permanganate oxydera les ions manganeux en donnant du dioxyde MnO_2. En milieu acide ce n'est qu'en présence d'un excès de réducteur que le permanganate peut être réduit en manganèse divalent.

En milieu basique lorsque la quantité de réducteur est faible, les permanganates se transforment en manganates instables de couleur verte, sels de l'acide manganique H_2MnO_4. On ne connaît à l'état pur ni l'acide ni son anhydride.

Les manganates donnent lieu à une réaction de disproportionnement caractéristique:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 3MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

Les oxydes de fer, de cobalt et de nickel, en plus des propriétés caractéristiques des éléments de transition, possèdent certaines fonctions particulières de grande importance pratique. La valence de ces éléments peut varier de 2 à 6.

Les oxydes inférieurs correspondant aux cations divalents sont basiques, les oxydes supérieurs sont amphotères ou faiblement acides. C'est le fer qui réagit le plus activement avec l'oxygène, le cobalt est moins actif et le nickel l'est encore moins. Ce comportement se retrouve pour les autres séries d'éléments du groupe VIII. Les hydroxydes de fer et de cobalt stables sont les hydroxydes de métal trivalent. $Co(OH)_2$ exposé à l'air se transforme lentement en $Co(OH)_3$; $Ni(OH)_2$ est parfaitement stable. Ni_2O_3 peut être obtenu par action du chlore sur de l'hydroxyde nickeleux finement dispersé (ou encore par oxydation électrolytique). Il est utilisé dans les accumulateurs alcalins, dans lesquels l'une des électrodes est en fer et l'autre est constituée d'un mélange d'hydroxyde nickeleux et de poudre (ou de copeaux) de nickel. La réaction qui détermine le fonctionnement de l'accumulateur correspond à un transfert d'électrons du fer vers le nickel:

$$Fe + Ni_2O_3 + 3H_2O = Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

En fondant du fer avec du nitrate alcalin, on arrive à produire des sels de l'acide ferrique, les ferrates VI, bien que l'acide H_2FeO_4 n'ait pu être isolé. Les ferrates sont des oxydants très énergiques. Par réduction ménagée les ferrates VI peuvent être transformés en ferrates IV.

On connaît quelques composés du cobalt tétravalent, bien que l'existence de CoO_2 soit peu probable. La composition de Co_3O_4 correspond à la formule $Co_2^{2+}(Co^{4+}O_4)$.

L'hydroxyde ferreux s'oxyde facilement à l'air en se transformant en hydroxyde ferrique. Le potentiel de cette réaction est égal à —0,56 V, autrement dit l'évolution de cette réaction de gauche à droite constitue une source d'électrons qui cherchent à se fixer sur un oxydant tel l'oxygène. W. Latimer remarqua que la comparaison de la valeur du potentiel de cette réaction avec la valeur du potentiel de l'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+}, qui est égal à 0,771 V, permet de conclure que l'hydroxyde ferreux est un réducteur plus énergique que les ions ferreux.

Les ions ferreux sont stables en solutions acides, bien qu'en principe un accroissement d'ions H^+ devrait favoriser le déroulement de la réaction

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$$

dans le sens de la formation d'ions Fe^{3+}.

On suppose que l'origine de la stabilité des ions divalents pourrait être due à ce que dans cette réaction il se forme en qualité de produit intermédiaire l'eau oxygénée qui réagit ensuite avec les ions ferreux. L'eau oxygénée ne se forme que lentement, sa concentration est donc faible et la réaction s'en trouve ralentie; en milieu basique la précipitation de l'hydroxyde ferrique fait diminuer la concentration des ions et le potentiel du système $Fe^{2+} = Fe^{3+} + \bar{e}$ se trouva déplacé dans le sens favorisant l'oxydation.

Le tétroxyde d'osmium OsO_4, qui est un oxydant énergique, forme avec les bases des complexes tels que $K_2[OsO_4(OH)_2]$; le dioxyde d'osmium OsO_2 est insoluble aussi bien dans l'eau que dans les acides. Le ruthénium hexavalent présente un caractère faiblement acide, aussi connaît-on les sels de l'acide correspondant, les ruthénates.

Le palladium et le platine n'ont qu'une faible affinité pour l'oxygène. L'oxyde PtO n'a pu être obtenu à l'état pur. L'oxyde supérieur où le platine est hexavalent est fort instable et se décompose rapidement; le dioxyde PtO_2 est plus stable et se laisse dissoudre dans les acides et bases manifestant par là même son caractère amphotère. Le dioxyde de palladium PdO_2 se comporte d'une manière analogue.

Chapitre VII

LES HALOGÉNURES

Les halogénures présentent un intérêt particulier du fait que s'y rapportent les composés que forment les différents éléments avec l'oxydant le plus puissant, le fluor. L étude comparée des propriétés des fluorures et des autres halogénures permet de tirer des conclusions générales quant à l'influence des dimensions de l'ion, de sa masse et de sa polarisabilité sur les caractères des molécules de sels.

Il est facile de présager que les fluorures de métaux alcalins seront des composés typiquement ioniques ; à mesure que la position de l'élément considéré se rapproche du milieu du système périodique plus le caractère covalent du composé devient manifeste.

Le passage du fluor à l'iode ajoute à tous ces traits caractéristiques les effets dus à la polarisation de l'atome d'halogène lui-même. Nous n'examinerons que quelques halogénures d'éléments des groupes principaux et latéraux, car ici, de même que dans le cas des oxydes, on constate l'existence d'une variation régulière des propriétés chimiques et physiques.

Les halogénures d'éléments du groupe I sont des composés typiquement ioniques. Ils peuvent être obtenus par réaction directe du métal et de l'halogène ; cette réaction est d'autant plus lente que la masse de l'atome métallique est petite et celle de l'atome d'halogène est plus grande. En général, pour obtenir des halogénures, on fait appel à d'autres réactions, par exemple, action des halogénures d'hydrogène sur les oxydes ou les hydroxydes métalliques.

Les sels de lithium ressemblent aux sels des métaux du groupe II. Le fluorure de lithium est peu soluble dans l'eau.

Les iodures et les bromures de métaux alcalins peuvent donner des polyhalogénures, ce qui se produit le plus souvent avec l'ion césium possédant un grand rayon atomique.

On connaît toute une série de composés complexes tels que KI_3, RbI_3, CsI_3, CsI_5, $CsBr_3$, $CsIBr_2$, $RbIBr_2$, $CsClBr_2$, etc. Les polyhalogénures complexes du type Me^ICl_4 ont été bien étudiés.

L'énergie des réseaux cristallins des halogénures de métaux alcalins est fort importante ; celle du fluorure de lithium est la plus

grande (237 kcal/mole) et celle de l'iodure de césium est la plus petite (139 kcal/mole). Si l'on compare les énergies du réseau cristallin des fluorures de différents métaux alcalins, on constate qu'elles diminuent progressivement en allant du lithium au césium: LiF 237 kcal/mole, NaF 213 kcal/mole, KF 188 kcal/mole, RbF 180 kcal/mole, CsF 174 kcal/mole.

Les propriétés des fluorures d'éléments du groupe II présentent également quelques particularités que l'on ne retrouve pas pour d'autres halogénures; les fluorures d'éléments du groupe II sont peu solubles dans l'eau (à l'exclusion du fluorure de béryllium). Les sels de béryllium s'hydrolysent le plus intensément. Le fluorure de béryllium peut former avec les autres fluorures des fluobéryllates tels que $Ca(BeF_4)$. Les chaleurs de formation des halogénures cristallisés d'éléments de ce groupe sont plus petites et varient d'une manière régulière en fonction de l'espèce du métal et de l'halogène. C'est le fluorure de calcium qui possède la plus haute énergie de réseau (144,7 kcal/mole), et la plus basse, l'iodure de magnésium. Pour un halogène donné les chaleurs de formation des halogénures croissent en allant du béryllium au baryum (exception: le fluorure de baryum a une chaleur de formation un peu plus petite que celle du fluorure de strontium), et pour un métal donné elles diminuent en allant du fluor à l'iode.

Les réseaux cristallins des halogénures d'éléments du groupe III sont encore plus instables. Seul le fluorure d'aluminium possède une chaleur de formation élevée (125,3 kcal/mole), la chaleur de formation du chlorure de thallium n'est que de 26,7 kcal/mole. Dans ces halogénures les liaisons présentent un caractère covalent très marqué. Le trifluorure de bore BF_3 est un corps gazeux dont le point de fusion est égal à —128 °C. Il se laisse décomposer par l'eau en donnant de l'acide borique H_3BO_3 et l'acide fluoborique HBF_4, qui est un acide fort; BF_3 est fréquemment utilisé pour catalyser les réactions. Le trichlorure de bore ClB_3 s'hydrolyse également en donnant de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique. On connaît aussi le diboretétrachlorure B_2Cl_4 *), qui est un réducteur énergique.

Le fluorure d'aluminium est un corps très volatil et insoluble dans l'eau. Le chlorure, lui, est hydrosoluble, mais il s'hydrolyse, bien que partiellement (à 2 % dans une solution 0,1 N). A l'état solide, le chlorure d'aluminium est formé de molécules dimères Al_2Cl_6. La molécule monomère de chlorure d'aluminium est fortement polarisée (le moment dipolaire est voisin de 5 D), ce qui explique son aptitude aux réactions d'addition et son activité catalytique énergique dans les réactions de transformation des hydrocarbures. La molécule de chlorure d'aluminium dispose d'une position vacante d'une paire électronique au voisinage de l'ion aluminium, ce qui

*) On suppose que dans la molécule de B_2Cl_4 les atomes de bore forment trois liaisons σ à l'aide d'orbitales p hybrides. En fait, nous nous trouvons en présence d'une interaction du type π, les atomes de bore attirant les électrons des atomes de chlore et les plaçant sur leurs orbitales p vacantes.

lui permet de se fixer sur un corps disposant d'une paire électronique non partagée (la pyridine par exemple) ; à ce point de vue $AlCl_3$ est un « acide de Lewis ».

Le chlorure de gallium est analogue au chlorure d'aluminium et notamment il se comporte comme un bon catalyseur.

Dans les halogénures d'éléments du groupe IV les liaisons élément-halogène manifestent d'une façon plus ou moins nette leur caractère covalent. Il est évident que cette propriété apparaît d'une manière particulièrement nette lorsque l'élément figurant dans le corps composé a une faible masse atomique. Le tétrafluorure de carbone CF_4 est un corps gazeux (point d'ébullition : —128 °C), chimiquement inerte, qui ne réagit pas avec l'eau.

On a réussi à préparer des fluorures correspondant à l'éthane, au propane, butane, pentane, hexane et heptane, dans lesquels l'hydrogène est entièrement remplacé par le fluor. Dans cette série de corps la température d'ébullition croît rapidement à mesure que leurs masses moléculaires augmentent (le fluoroheptane fond à +80 °C).

Le tétrachlorométhane CCl_4 est un corps liquide qui bout à 76,7 °C. C'est également un corps très inerte qui ne s'hydrolyse que lentement en présence d'aluminium ou de fer, en donnant HCl et CO_2. Parmi les halogénures mixtes, nous citerons CCl_2F_2, qui sous le nom de fréon est largement utilisé dans les installations frigorifiques ainsi que pour la destruction des moustiques.

Pendant longtemps on n'arrivait pas à préparer le tétrafluorure de germanium GeF_4 et ce n'est qu'à partir de 1921 que commencèrent à paraître les publications concernant les halogénures de cet élément. Le tétrafluorure de germanium a été obtenu en chauffant de l'hexafluogermanate de baryum $BaGeF_6$. C'est un gaz ayant une odeur d'ail, fumant à l'air et réagissant avec l'eau avec production de dioxyde de germanium et d'acide fluogermanique H_2GeF_6. En présence d'humidité le tétrafluorure de germanium attaque le verre. Sous une pression partielle de 3 032 mm Hg, ce corps fond à —15 °C (O. Johnson).

Il est vraisemblable que le difluorure de germanium GeF_2 existe également et serait un corps solide de couleur blanche. Le dichlorure de germanium n'est stable que jusqu'à 75 °C, puis commence à se dissocier. Le tétrachlorure de germanium $GeCl_4$ est un corps liquide, il donne des produits d'addition avec l'ammoniac, l'éthylamine et d'autres corps encore. A la différence du tétrachlorure de plomb il ne réagit pas avec l'acide sulfurique.

Il est instructif de comparer les propriétés des dihalogénures de plomb et d'étain avec ceux des dihalogénures de germanium. Les valences inférieures ainsi que l'accroissement du rayon atomique contribuent à promouvoir les propriétés métalliques. De ce fait le caractère nettement covalent des dihalogénures de germanium doit s'estomper à mesure que la masse atomique de l'élément augmente. En effet, les halogénures de germanium divalent se dissocient beau

coup plus rapidement que les halogénures de plomb et d'étain divalents.

La dissociation des dihalogénures fournit le métal libre et le tétrahalogénure. Le dichlorure de germanium réagit facilement avec le chlore en donnant du tétrachlorure, la réaction du dichlorure d'étain avec le chlore est bien moins énergique, et quant au dichlorure de plomb, il ne réagit point, vu que le dichlorure est plus stable que le tétrachlorure.

Parmi ces composés, c'est le dichlorure de germanium qui est le réducteur le plus puissant, et le dichlorure de plomb, le réducteur le plus faible. C'est donc le germanium divalent qui cède le plus facilement ses électrons et c'est le plomb qui y est le plus réticent. En ce qui concerne l'influence de la masse atomique de l'halogène, on notera que ce sont les diiodures qui se rapprochent le plus des sels, tandis que les dichlorures et les dibromures ressemblent plutôt aux halogénures métalloïdes.

Une différence de stabilité vraiment étonnante existe entre les fluorures et tous les autres halogénures de l'azote. Tandis que le fluorure d'azote NF_3 est un composé gazeux très stable (point d'ébullition 129 °C), le chlorure, le bromure et l'iodure d'azote sont des composés extrêmement labiles; on n'arrive même pas à obtenir le bromure NBr_3 à l'état pur, l'iodure NI_3, cristallisé avec une molécule d'ammoniac, explose au moindre attouchement, et le chlorure NCl_3, qui se présente sous forme d'un liquide huileux, explose lorsqu'on l'échauffe à 93 °C ou qu'on le met en contact avec de la thérébentine ou du caoutchouc.

Les fluorures de phosphore PF_3 et PF_5 sont des corps gazeux et stables (points de fusion —95 °C et —75° C respectivement).

Les chlorures de phosphore PCl_3 et PCl_5 (il existe encore un dichlorure qui est encore mal connu) présentent un caractère covalent. PCl_3 est un liquide (point d'ébullition 75,9 °C) et PCl_5 est un solide (qui sublime aux environs de 100 °C). Les deux chlorures s'hydrolysent, le pentachlorure donnant d'abord $POCl_3$ puis H_3PO_4.

A l'état liquide le pentachlorure de phosphore présente une conductibilité électrique plus élevée qu'à l'état solide (à comparer avec le chlorure d'aluminium); il est à noter que ce corps ne possède pas de température de fusion définie, car on n'observe sur les diagrammes de fusion qu'une discontinuité à 115 °C. On admet qu'à l'état solide le pentachlorure de phosphore est composé de tétraèdres PCl_4^+ et d'octaèdres PCl_6^-, et à l'état liquide ou gazeux il existe des molécules constituées d'un atome de phosphore entouré de cinq atomes de chlore, disposés aux sommets d'une dipyramide trigonale.

Il est probable que le pentafluorure possède une structure du même type. L'arsenic pentavalent est moins stable que le phosphore, aussi ne forme-t-il pas de pentahalogénures, à l'exclusion de AsF_5 qui est un corps gazeux (point d'ébullition —52,8 °C). Les trihalogénures sont des liquides incolores (AsF_3, $AsCl_3$) ou des solides ($AsBr_3$). Les iodures (AsI_3) sont d'une couleur rouge sombre. Le trichlorure

d'arsenic $AsCl_3$ présente déjà un caractère salin, et en solution aqueuse il s'établit un état d'équilibre :

$$AsCl_3 + 3H_2O = As(OH)_3 + 3HCl$$

Le pentafluorure d'antimoine SbF_5 est un corps liquide et le trifluorure d'antimoine SbF_3, un corps cristallisé déliquescent assez aisément. Le trichlorure d'antimoine $SbCl_3$ est également un solide (point de fusion 73,5 °C) qui possède une tendance manifeste aux réactions d'addition ; il s'hydrolyse facilement, mais forme des sels avec les acides concentrés. Le caractère métallique de l'antimoine élémentaire est déjà bien apparent. Le pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$ peut céder facilement deux atomes de chlore et peut donc être utilisé comme agent de chloruration.

Parmi les halogénures de bismuth, ce sont les trihalogénures qui sont le mieux connus. Le trifluorure de bismuth BiF_3 est pratiquement insoluble dans l'eau ; le trichlorure de bismuth $BiCl_3$ s'hydrolyse dans l'eau en formant BiOCl. Le bismuth se combine au chlore très activement et ses chlorures présentent un caractère salin.

Le soufre forme avec les halogénures toute une série de composés. Tous les composés fluorés du soufre (y compris le thionyle et les fluorures de sulfuryle SO_2F_2 et SOF_2) sont des corps gazeux incolores : F—S—S—F, F—S—F, SF_4, SF_6, S_2F_{10}, SOF_2, SO_2F_2. Le composé S_2F_{10} a une structure analogue à celle de S_2F_2 :

```
F  F  F  F
 \ |  | /
F—S——S—F
 / |  | \
F  F  F  F
```

Les chlorures de soufre S_2Cl_2, SCl_2 et SCl_4 sont des liquides dans les conditions ambiantes. Les chlorures sont moins stables que les fluorures ; le tétrachlorure de soufre SCl_4 est à tel point instable qu'il se décompose à —30 °C. Les chlorures et les bromures peuvent exister à l'état de molécules polymères (polythiochlorures) $Cl—(S)_n—Cl$ et $Br—(S)_n—Br$. On connaît également le dithiobromure S_2Br_2. Les composés iodés ne purent être obtenus à l'état pur, vu leur instabilité. C'est là une caractéristique générale des halogénures de soufre. En effet, à côté des fluorures relativement stables on trouve les chlorures et les bromures déjà beaucoup moins stables et les iodures très instables. La raison de l'instabilité des iodures de soufre doit être attribuée au grand rayon ionique de l'iode et à son inaptitude à fonctionner comme accepteur d'électrons. Les chlorures et les bromures de soufre sont hydrolysés par l'eau, tandis que les fluorures ne s'hydrolysent pas. Par hydrolyse des halogénures inférieurs on obtient du soufre élémentaire ; par exemple, la réaction entre le dichlorure de soufre et l'eau procède selon les réactions suivantes :

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S_2O_2 + 2HCl$$

L'acide thiosulfureux $H_2S_2O_2$ est un composé instable qui se décompose :

$$H_2S_2O_2 = H_2S + SO_2$$
$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

On utilise le dichlorure de soufre dans la vulcanisation du caoutchouc en qualité de solvant du soufre, ainsi que dans la production du sulfure de carbone.

Le fluor réagit activement avec les autres halogènes. A 300 °C le fluor entre en réaction avec le chlore en donnant du chlore fluoré ClF, les atomes de chlore y sont électropositifs. Une fluoration plus poussée donne un composé extrêmement actif, le trifluorure de chlore ClF_3.

Bien que le trifluorure de chlore soit un composé exothermique par rapport à une décomposition en éléments constituants, il réagit violemment avec les oxydes d'aluminium, de magnésium et même avec le coton de verre qui s'enflamme à son contact. Les composés BrF et Br_2F_3 sont également des composés exothermiques, doués d'une grande réactivité chimique; avec les fluorures métalliques BrF_3 forme des composés mixtes. On connaît également le pentafluorure de brome BrF_5 fort instable. L'iode forme avec le fluor un grand nombre de composés: IF, IF_3, IF_5. L'iodure de fluor IF est très instable et donne par décomposition HF et IF_5. Le composé exothermique IF_5 est moins actif que les autres et peut être utilisé dans la fluoration. IF_7 est au contraire d'une grande réactivité chimique et réagit violemment avec les corps organiques.

L'iode chloré ICl est un composé faiblement exothermique qui peut exister sous deux variétés cristallines. Pour ce chlorure à l'état fondu il s'établit un état d'équilibre :

$$2ICl \rightleftarrows 2I^+ + Cl_2^-$$

Le trichlorure d'iode ICl_3 est un corps solide qui, à l'état fondu, est conducteur d'électricité. On connaît également un composé d'iode et de brome IBr dont la formation ne s'accompagne que d'un très faible dégagement de chaleur (1 kcal/mole), et qui, dès la température ambiante, se dissocie en éléments.

Les halogénures des éléments des groupes latéraux

Les halogénures de métaux des groupes latéraux présentent des caractéristiques communes. Souvent, les halogénures inférieurs sont peu solubles dans l'eau ; dans le cas où cette solubilité est tant soit peu notable, ces halogénures manifestent un caractère salin. Nombre de ces sels sont réducteurs (les sels ferreux et chromeux par exemple). Les halogénures supérieurs sont instables vis-à-vis de l'eau ; plus la position du métal est proche de la fin d'une période, plus l'halogénure

correspondant est sujet à une hydrolyse donnant lieu à la formation d'acides ou d'oxyhalogénures (tungstène, molybdène).

Les halogénures correspondant aux degrés d'oxydation moyens subissent à chaud une décomposition en métal libre et halogénure supérieur.

Le fluorure de cuivre CuF est peu soluble dans l'eau et par hydrolyse à chaud laisse déposer un précipité d'un sel basique. Le fluorure d'argent AgF est au contraire hydrosoluble ; on a pu obtenir le fluorure Ag_2F, mais ses propriétés sont encore mal connues. Le fluorure d'or AuF est instable.

Les chlorures de cuivre ont des solubilités très différentes ; le chlorure cuivreux ne se dissout pratiquement pas dans l'eau, tandis que le chlorure cuivrique est hydrosoluble. Le chlorure aurique par dissolution dans l'eau donne l'acide $HAuOCl_3$ qui, sous l'action d'une addition d'acide chlorhydrique, se transforme en acide aurichlorhydrique $HAuCl_4$.

Les bromures et les iodures sont des composés moins stables que ne le sont les chlorures. Les iodures supérieurs se décomposent en détachant de l'iode :

$$2CuI_2 = 2CuI + I_2$$

Les halogénures correspondant aux degrés d'oxydation moyens se décomposent en métal libre et halogénure supérieur :

$$2CuCl = CuCl_2 + Cu$$

$$3AuCl = 2Au + AuCl_3 \text{ etc.}$$

Les halogénures de zinc, de cadmium et de mercure ainsi que de scandium, d'yttrium et de lanthane sont encore des sels, bien qu'ils soient hydrolysés en solutions aqueuses (le fluorure de mercure HgF_2 s'hydrolyse fortement). Les chlorures de scandium, d'yttrium et de lanthane en solution 0,1 N ne sont que faiblement hydrolysés : le chlorure de lanthane à 0,003 % et le chlorure de scandium à 0,9 %. Le tétrachlorure de titane est décomposé par l'eau. Le trichlorure de zirconium est disproportionné au chauffage en di et tétrachlorure. Le tétrachlorure de zirconium, lui, est décomposé par l'eau avec formation du chlorure de zirconyle $ZrOCl_2$. Le tétrachlorure de thorium se comporte de la même façon et se caractérise en outre par son aptitude à former avec les autres chlorures des composés complexes $Me^I_2(ThCl_6)$.

Les halogénures de vanadium, de niobium et de tantale, à l'état pentavalent, sont complètement dissociés par l'eau avec formation d'acides correspondants. Le trichlorure de tantale est soluble dans l'eau sans hydrolyse.

Le chlorure chromique peut exister en solution sous deux formes, dont l'une comporte trois atomes de chlore à liaison ionique, et l'autre n'en renferme qu'un ; de ce fait, le nombre de molécules d'eau fixées par l'ion chlore est différent selon la forme. L'ion de couleur verte a la composition $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Lorsqu'on soumet à l'ébulli-

tion les solutions renfermant cet ion, la solution vire au violet et comporte dorénavant l'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Les trichlorures de tantale, de molybdène, de tungstène et d'uranium forment à l'état gazeux des molécules trimères.

Le molybdène forme avec le chlore un pentachlorure, mais avec le fluor il peut également former un hexafluorure. Ces composés sont décomposables par l'eau avec formation d'oxyhalogénures.

Les hexafluorures de molybdène, de tungstène et d'uranium sont des corps fusibles et volatils; c'est précisément grâce à sa volatilité extrême (sublimation à la température de 56,2 °C) que l'hexafluorure d'uranium est utilisé pour la séparation des isotopes de l'uranium. Les hexafluorures sont très actifs et décomposables par l'eau.

Les halogénures de manganèse qui possèdent un degré d'oxydation inférieur sont des sels; le tétrachlorure de manganèse $MnCl_4$ est un corps très instable qui se décompose avec dégagement de chlore.

Le chlorure ferreux s'oxyde rapidement en solution, tandis que le trichlorure ferrique s'hydrolyse fortement dans l'eau. Si une solution de trichlorure ferrique renferme un excès d'acide chlorhydrique, il s'y forme des ions complexes $FeCl_4^-$; plus la concentration des ions hydrogène est faible, plus grande est la concentration de chlorures basiques, qui sont les produits de la substitution des ions chlore du complexe (chloroferrate) par les ions hydroxyle, $Fe(OH)Cl_3^-$ et $Fe(OH)_2Cl_2^-$; en définitive, on obtient un précipité de $FeO(OH)$.

Les halogénures de métaux des groupes latéraux participent volontiers à la formation de composés complexes, et il serait illusoire de vouloir énumérer tous les complexes qu'ils forment. En solution on obtient même des complexes constitués de molécules d'un seul et même sel ; les solutions concentrées de cuivre chloré renferment des ions sel $Cu(CuCl_4)$. Les halogénures métalliques peuvent fixer des molécules d'ammoniac, d'hydrogène sulfuré, d'eau, d'oxychlorure d'azote, d'alcools, d'éthers et d'autres composés organiques. C'est pour cette raison que le tétrachlorure de platine $PtCl_4$ en se dissolvant dans l'eau donne le composé complexe $H_2Pt(OH)_2Cl_4$, tandis que le dichlorure de platine $PtCl_2$ forme avec l'acide chlorhydrique l'acide chloroplatinique H_2PtCl_6. En solution aqueuse, les ions métalliques sont toujours hydratés et leurs propriétés optiques sont déterminées par leur enveloppe d'hydratation. Dans les hydrates d'halogénures le nombre de molécules d eau par molécule de sel varie de un à douze. Le tétrabromure de thorium $ThBr_4$, par exemple, cristallise avec 8, 10 et 12 molécules d'eau.

Chapitre VIII

LES COMPLEXES

En chimie théorique, la représentation de la valence par un indice ayant la forme d'un trait et l'adjonction à chaque espèce d'atome d'un nombre déterminé de tels traits représentant les valences firent apparaître la notion de saturation des forces de valence, notion juste et féconde, qui cependant fit naître de nombreuses difficultés lorsqu'il s'agit de déterminer la nature et le nombre de liaisons possibles.

Déjà du temps de Mendéléev, on connaissait un grand nombre de composés dont il était difficile d'indiquer les formules en utilisant les valeurs usuelles des valences. Tel fut le cas des ammoniacates, des hydrates, des composés d'ions métalliques avec les phénols, avec différents acides organiques, etc.

A. Werner, en procédant aux déterminations de la valence des différents éléments par étude de leurs composés relativement simples (dans sa terminologie des composés du premier ordre) tels que H_2O, NH_3, etc., constata que nombreux sont les cas où ces composés forment avec des sels métalliques des complexes (dans sa terminologie des complexes d'ordre supérieur). Pour les décrire, Werner proposa de distinguer les forces de valence principale et latérale, autrement dit d'attribuer aux atomes, en plus des valences usuelles, des valences supplémentaires. Le nombre de ces valences supplémentaires était déterminé par le nombre de positions de complexes pouvant être occupées par des atomes ou des groupes d'atomes liés à l'atome (ou l'ion) central, agent complexant.

Actuellement, la théorie des liaisons chimiques permet de donner une interprétation naturelle de la structure des complexes et des difficultés n'apparaissent que lorsqu'on cherche à délimiter avec précision les complexes des composés qui ne le sont pas. En fait, chaque fois qu'un ion métallique se trouve placé dans un milieu renfermant des molécules ou d'autres ions polarisables, leurs interactions conduisent inéluctablement à la formation autour de l'ion métallique d'une « atmosphère » constituée de particules du milieu. Si l'interaction entre eux donne lieu à un recouvrement des fonctions d'onde et à l'établissement de liaisons, on dit qu'un ion complexe

s'est formé et on convient d'indiquer toutes les liaisons formées par des traits de valence.

Parfois, comme cela se produit dans les solutions de sels doubles, les complexes sont tellement instables qu'une dilution même faible de la solution suffit pour provoquer leur dissociation ; on connaît par ailleurs des complexes stables résistant à un échauffement intense. Tels sont les complexes phtalocyaniques qui supportent des températures de l'ordre de centaines de degrés sans se désagréger.

La définition la plus convenable d'un complexe serait la suivante : on appellera complexe tout composé qui à l'état solide forme un réseau cristallin dont les nœuds sont occupés par des ions complexes pouvant subsister en solution.

Il n'existe pas encore de classification généralement reconnue des complexes, aussi divers auteurs proposent-ils différents principes de classification. Il paraît commode de classer les complexes dans les groupes suivants.

1. Sels doubles. On classera dans ce groupe les complexes qui, dissous dans l'eau, se dissocient en deux cations et en un anion. Un exemple particulièrement simple est celui des aluns : $K[Al(SO_4)_2] \rightleftharpoons K^+ + Al^{+3} + 2SO_4^{2-}$.

On classera dans ce groupe les complexes stables dans lesquels l'un des atomes métalliques fait partie de l'anion et ne s'en détache pas, par exemple, $K_2[PtCl_6] = 2K^+ + PtCl_6^-$. Le signe distinctif des complexes faisant partie de ce groupe est que l'ion complexe ne comporte que des anions acides (dans les exemples cités SO_4^{2-} et Cl_6^-).

2. Complexes dont l'ion complexe comporte des molécules d'ammoniac, d'eau, d'amines, de phosphure d'hydrogène, etc.

Les atomes d'azote, d'oxygène, de phosphore, etc., assument dans les molécules liées à l'ion central (les molécules-ligands) les fonctions de donneurs d'électrons, autrement dit les électrons de ces atomes se déplacent lors de la formation du complexe vers l'ion métallique.

Lorsqu'il existe au sein de la molécule-ligand plusieurs groupes donneurs d'électrons, la molécule peut occuper au voisinage de l'ion central non pas une, mais plusieurs positions ; de telles molécules sont dites monodentées, bidentées, tridentées, etc., selon le nombre de groupes donneurs qu'elles renferment. En qualité d'exemple d'un ligand bidenté on peut citer l'éthylènediamine, deux molécules de laquelle occupent au voisinage de l'ion cuivrique autant de positions qu'en occupent quatre molécules d'ammoniac :

```
┌ NH3     NH3 ┐+2   ┌CH2—NH2     NH2—CH2┐2+
│    \   /    │     │|      \   /      |│
│     Cu      │     │|       Cu        |│
│    /   \    │     │|      /   \      |│
└ NH3     NH3 ┘     └CH2—NH2     NH2—CH2┘
```

3. Complexes comportant des anions et des groupes neutres liés

entre eux au sein d'une molécule-ligand; autrefois on les appelait complexes internes (nous en donnerons un exemple ci-dessous).

4. Complexes polynucléaires; ce sont des complexes qui renferment plusieurs atomes neutres.

5. Polycomposés; leurs molécules renferment plusieurs molécules d'anhydride d'acide. Si ces molécules sont identiques, on obtient des isopolycomposés, et si elles sont différentes des hétéropolycomposés.

6. Polyhalogénures, polysulfures, etc. Cette catégorie des complexes renferment en qualité d'ion central des ions halogènes, soufre, etc. (complexes du type polyiodures, par exemple CsI_5).

7. Complexes susceptibles de former des hydroxydes, ammoniacates, etc., et qui sont donc des hypercomplexes.

Les complexes jouent un grand rôle dans la nature ; la chlorophylle, la vitamine B_{12}, les groupes actifs des métalloenzymes, les cytochromes sont autant de complexes.

Au cours de ces dernières années on commence à utiliser les complexes en qualité de catalyseurs. Dans la règle, les ions complexes ainsi que leurs produits de dissociation réagissent avec le solvant utilisé, de sorte que la nature du solvant influe sur la stabilité du complexe. La stabilité d'un ion complexe en solution se caractérise par sa constante d'instabilité. Pour écrire l'équation de dissociation du complexe, on omet généralement d'indiquer la nature du solvant, de sorte qu'en écrivant

$$(MeL_n)^{m+} \rightleftarrows Me^{m+} + nL$$

la constante d'instabilité est définie par

$$K = \frac{c_{Me^m} \cdot c_L^n}{c_{(MeL_n)^{m+}}}$$

où Me désigne le métal et L le ligand.

En général, la stabilité d'un complexe est d'autant plus grande que la charge portée par l'ion central est plus élevée et qu'il est plus enclin à établir des liaisons du type covalent. Les dimensions faibles des groupes liés (ligands) et une haute charge électrique facilitent la formation de complexes ioniques stables.

Les effets de polarisation dont il est nécessaire de tenir compte pour décrire les propriétés des complexes dépendent de la nature de l'ion central et des ligands. Si l'ion central porte une charge positive et qu'il soit formé par un élément fortement électropositif, le nuage électronique du ligand peut être plus ou moins déformé selon sa polarisabilité. Un cas extrême est celui de l'interaction d'un nuage électronique déformable des ligands et d'un nuage électronique déformable de l'ion central. On assiste alors à une polarisation mutuelle

et à un recouvrement important des orbitales de l'ion central et des ligands.

Les accepteurs d'électrons aussi typiques que l'est l'oxygène se comportent toujours comme des particules électronégatives et forment des liaisons ioniques, à quelque molécule qu'ils appartiennent.

Les ligands se disposent autour de l'ion central différemment suivant le nombre de ligands que peut retenir l'ion central, c.-à-d. suivant sa coordinence. La coordinence est généralement égale à 4 ou à 6; les coordinences 2, 3 et 8 sont plus rares.

Les ligands sont disposés soit aux sommets d'un carré (coordinence 4), soit aux sommets d'un octaèdre (coordinence 6), soit enfin aux sommets d'un cube (coordinence 8). Le nombre de positions occupées par les ligands est parfois appelé capacité de coordination. Une grande capacité de coordination contribue à augmenter la stabilité du complexe. Les substituants en position *trans* éprouvent des interactions mutuelles particulièrement fortes; aussi pour estimer la stabilité d'un complexe est-il nécessaire de tenir compte aussi bien des facteurs géométriques qu'électroniques.

Bien souvent les complexes renferment non pas un, mais deux ou plusieurs ions métalliques jouant tous le rôle d'agents complexants. On dit alors que l'on a à faire à des complexes polynucléaires. En qualité d'exemple de complexes à deux noyaux, on citera:

$$[(NH_3)_5Co-NH_2-Co(NH_3)_5]Cl_5$$

$$\left[en_2Cr \begin{matrix} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \end{matrix} Cr\,en_2 \right] Cl_4 \text{ etc.}$$

(le symbole « en » désigne l'éthylènediamine).

Certains complexes polynucléaires sont formés par des groupes d'atomes métalliques directement liés les uns aux autres (clusters), par exemple: $Cu_2(CH_3CO)_4Py_2$ (cluster à deux noyaux), $Co_4O[(CH_3)_3CCO_2]_6$ (cluster à six noyaux), etc. L'étude des propriétés de ces complexes présente de l'intérêt, car elle contribue à une meilleure connaissance des lois d'interaction mutuelle des atomes métalliques. Dans les complexes polynucléaires du type normal, la liaison entre les agents complexants est assurée par des ponts, ce sont les groupes OH, NH_2, O, etc. L'activité chimique de ces ponts est plus faible que celle des ligands usuels.

La rigidité des configurations géométriques réalisées par la disposition des ligands rend possible l'apparition d'isomères. Si dans la sphère de coordination interne il se trouve des ligands différents, on peut obtenir des isomères géométriques. En qualité d'exemple

nous pouvons citer les isomères des complexes du platine qui furent étudiés par I. Tcherniaev et G. Mouraveïskaïa :

Ces complexes possèdent des propriétés chimiques différentes et on observe par ailleurs souvent qu'une forme isomère moins stable se transforme en une forme isomère plus stable. D'une manière générale les structures *cis* sont moins stables que les structures *trans*. Le complexe $Pt(NH_3)_2Cl_2$ existe sous deux formes :

Forme *cis* et Forme *trans*

Dans la forme *trans* les ligands identiques se trouvent de part et d'autre de l'ion platine et dans la forme *cis* ils sont disposés d'un même côté de cet ion ; cette dernière structure est moins stable.

Lorsque l'ion central possède des électrons *d*, ceci exerce une certaine influence sur les particularités géométriques de la structure des complexes. Ce problème fut traité par Gillespie et Nyholm, qui conclurent que les ligands cherchent à se loger autour de l'ion central de telle manière qu'ils ne se trouveront pas dans le voisinage immédiat des orbitales des électrons *d*. La raison en est la répulsion électrostatique des électrons des ligands et des électrons *d* de l'ion central. La forme régulière du tétraèdre ou de l'octaèdre sera alors déformée ; il n'y aura pas de déformation si le nuage des électrons *d* est à symétrie sphérique, ce qui se réalise pour le nombre d'électrons *d* égal à 0, 5 et 10.

Dans l'ammoniacate de cuivre qui possède neuf électrons *d*, la déformation du tétraèdre est tellement forte que le complexe prend

la forme d'un carré plan. Si cependant on associe à ce complexe deux molécules d'eau (ce qui se réalise en le dissolvant dans l'eau), ces molécules se placent en 5 ou même 6 positions de coordinence et à une distance plus grande que la molécule d'ammoniac (F. Bassolo et R. Johnson). Dans le cas où la structure la plus stable est celle qui est la moins symétrique, on se trouve en présence de l'*effet* dit *de Jan-Teller*.

L'isomérie optique des complexes apparaît lorsque leurs molécules renferment des atomes asymétriques ; les lois de l'activité optique ne diffèrent pas en ce qui concerne les idées générales de celles que nous avons déjà étudiées. On connaît, par exemple, les isomères optiques du complexe :

Br
| NO_2
en = Pt
| NH_3
Cl

qui ne possède ni plan ni centre de symétrie.

Les complexes peuvent manifester d'autres types d'isomérie. Ainsi, à composition constante, deux complexes se distinguent par la charge de l'ion central ; d'autre part, des différences peuvent provenir d'une permutation des ligands situés dans la sphère de coordination interne et externe, par exemple :

$$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$$

et

$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$$

Ce dernier type d'isomérie est appelée métamérie par ionisation. A ce type se rattache l'isomérie par solvatation.

Il arrive souvent que le ligand entre simultanément en interaction avec l'ion, le groupe ionogène et le groupe qui ne joue que le rôle de donneur d'électrons. Par exemple, le complexe cuivre-glycine NH_2CH_2COOH possède la structure

H O
| ||
N O—C
CH_2 H Cu^{2+} H CH_2
O N
C |
|| H
O

Ce complexe a une charge électrique nulle puisque l'ion cuivre, d'une part, déplace deux ions hydrogène des groupes carboxyles de la molécule NH_2CH_2COOH et, d'autre part, établit une liaison avec les groupes amino en utilisant les paires électroniques non partagées.

Tout complexe possède ses propres orbitales moléculaires et constitue un système électronique unique. C'est la raison pous laquelle on ne fait souvent pas de distinction entre les différents types de liaisons et on les indique toutes par des signes identiques (dans la formule ci-dessus nous avons mis au contraire en relief la liaison par donneur-accepteur en la marquant en pointillé). Cette circonstance trouble bien souvent les idées des chimistes dilettants en leur suggérant que certains ions possèdent des valences « anormales ».

En divisant la charge de l'ion central par son rayon ionique, nous obtenons une grandeur que l'on appelle potentiel ionique; l'intérêt de cette nouvelle caractéristique réside en ce que l'aptitude d'un cation donné à attirer vers lui des anions est d'autant plus marquée que sa charge est plus grande et son rayon plus petit. Un potentiel ionique élevé et une grande différence d'électronégativité de l'ion central et des ligands indiquent que les complexes stables sont du type ionique électrostatique. Cependant on se trouve le plus souvent en présence de liaison mixte (ionique et covalente). On pourra obtenir une représentation physique réelle de la répartition des électrons dans un complexe par la mise en œuvre soit de la méthode des doublets électroniques, soit de la méthode des orbitales moléculaires.

Les particularités structurales des complexes peuvent être interprétées en faisant appel à la notion d'orbitales hybrides. Les orbitales hybrides se caractérisent par une certaine orientation spatiale (ce sera la direction dans laquelle on trouvera un maximum de la densité électronique) et sont donc analogues à nos traits de valence qui sont rigidement orientés les uns par rapport aux autres. Ce sont ces orientations qui déterminent la forme géométrique du complexe. Si ce sont les orbitales *s* et *p* de l'ion central qui subissent l'hybridation, on obtient une structure linéaire, si l'hybridation concerne les orbitales *s* et 3*p* (hybridation sp^3), celles-ci sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre. L'hybridation sp^3d^2 correspond à un octaèdre, etc.

Le type d'hybridation et la forme géométrique du complexe dépendent dans une large mesure de la nature de l'ion générateur. L'hybridation sp^3 se rencontre fréquemment et comme elle donne naissance à quatre orbitales hybrides, imposant au complexe une forme tétraédrique, les ligands doivent être suffisamment polarisables. Ce type de complexes est engendré par les ions zinc, cadmium et platine divalent.

L'hybridation sp^3d est beaucoup moins fréquente, car le nombre 5 n'est pas une coordinence usuelle. On connaît cependant des composés de formule générale $R_2(MX_5)$, où R est un métal alcalin. Il est probable que ce même type de liaison prévaut dans la molécule PCl_5 ayant la forme d'une bipyramide trigonale.

On rencontre souvent des complexes résultant d'une hybridation sp^3d^2 et ayant la configuration octaédrique. Dans ce cas le rapport

du rayon de l'ion central à celui du ligand sera égal ou supérieur à 0,41. Des complexes de ce type sont engendrés par des cations divalents (magnésium, calcium, scandium, rubidium, baryum, manganèse, fer, cobalt), des cations trivalents (chrome, aluminium, manganèse), des cations tétravalents (étain, plomb), etc.

Pour les atomes lourds, l'hybridation peut concerner également les orbitales *f*. La coordinence 7 ne se rencontre que très rarement et cependant on connaît des composés de formule $R_3Me^{4+}F_7$, où R est le sodium ou le potassium et Me le titane, le silicium, le zirconium ou le plomb. Les molécules de ces complexes se présentent sous forme d'une bipyramide pentagonale.

L'hybridation dsp^2 donne lieu à l'apparition de complexes ayant la forme d'un carré plan (complexes du cuivre tels que $Cu(NH_3)_4^{2+}$). En faisant appel à la méthode des doublets électroniques et en représentant les orbitales par des cases, nous pourrons examiner quelques exemples de détermination des caractéristiques essentielles de la structure électronique des complexes. Considérons l'ammoniacate de zinc.

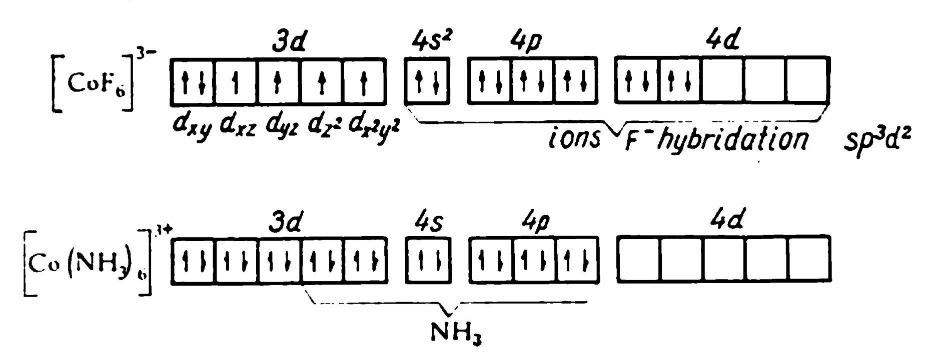
L'atome de zinc comporte une paire électronique $4s^2$ qui ne subsiste pas dans l'ion Zn^{2+}, ce qui fait que celui-ci comporte une case 4*s* et trois cases 4*p* vides. Ce sont justement ces cases qui sont occupées par les paires électroniques de l'ammoniac et qui subissent une hybridation sp^3:

		$4s^2$	$4p^6$		
Zn	...........$3d^{10}$	↑↓	□	□	□
Zn^{2+}	...........$3d^{10}$	□	□	□	□
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	.........$3d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		sp^3			

Les orbitales *d* peuvent elles aussi participer à l'hybridation. Si leur niveau énergétique est inférieur à ceux des orbitales *s* et *p*, on obtient des complexes par orbitale interne; si les niveaux sont égaux, il se forme des complexes par orbitale externe. Prenons comme exemple l'ion cobalt. A l'état d'ion trivalent, le cobalt possède $3d^6$ électrons et les cases vacantes: deux 3*d*, une 4*s*, trois 4*p* et cinq 4*d*. Il peut s'attacher 6 particules qui lui fournissent chacune une paire d'électrons. C'est ce qui se réalise dans les complexes $(CoF_6)^{3-}$ et $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Les paires électroniques des ions fluor du premier complexe occupent deux cases 4*d*, trois cases 4*p* et une case 4*s*, les cases 3*d* restant vacantes; l'orbitale hybride est sp^3d^2. Les paires électroniques des molécules d'ammoniac occupent deux cases 3*d*, une case 4*s* et trois cases 4*p*, les cases 4*d* restant vacantes. On peut donc conclure que l'ion $(CoF_6)^{3-}$ est un complexe par orbitale externe

et l'ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ est un complexe par orbitale interne :



L'existence d'orbitales *d* vacantes conditionne une aptitude réactionnelle accrue, notamment aux réactions d'échange qui se déroulent de telle façon que l'une des particules, celle de substitution, est fixée par l'orbitale vacante et l'autre, qui est un ligand, est détachée.

En général, les liaisons établies par une hybridation externe sont moins solides et moins actives que les liaisons dues à une hybridation interne.

On remarquera que toutes ces considérations sont fondées sur l'hypothèse que les liaisons sont covalentes, et elles ne tiennent aucun compte de l'effet du champ électrostatique créé par les ligands sur la position du niveau énergétique des orbitales *d*. Et cependant, on ne peut négliger ce dernier facteur, on sait que la forme des orbitales *d* est compliquée, et lorsque l'atome ou l'ion se rapproche d'un ligand, le champ du ligand perturbe d'une manière inégale les différentes orbitales *d* de l'ion (ou de l'atome).

Van Fleck et Bethe élaborèrent en 1930 la théorie du champ cristallin qui ne fut cependant assimilée par les chimistes que beaucoup plus tard, après qu'en 1951 elle fut appliquée à l'interprétation des spectres d'absorption des complexes. A la différence de la méthode des doublets électroniques, cette théorie accorde une attention toute particulière aux interactions électrostatiques et tient compte de ce que les orbitales *d* sont scindées lorsque l'ion générateur se trouve en contact avec un ligand. Supposons que nous ayons à faire à un ion capable de s'attacher six anions et de donner un complexe à configuration octaédrique. Les orbitales *d* de cet ion sont supposées vacantes. Les anions se rapprochent du cation ; la répulsion mutuelle des charges négatives provoque une élévation du niveau énergétique telle que le système ion central-ligands à grande distance possède une énergie plus faible que le système ion central-ligands à sa proximité. On ne peut cependant affirmer que dans ce dernier cas toutes les orbitales *d* ont la même énergie (accrue). En effet, les ligands se rapprochent de l'ion le long de trajectoires bien déterminées en vue de constituer un octaèdre : d'autre part, les orbitales *d* se caractérisent aussi par des orientations bien définies. De ce fait, le champ produit par les ligands pourra agir sur certaines de ces orbitales plus intensément que sur d'autres. Si, par exemple, les ligands (les

anions) se rapprochent du cation suivant les axes de coordonnées x, y et z, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} seront orientées à leur encontre, tandis que les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} seront orientées dans des directions passant entre ces axes. Il sera donc plus difficile de placer un électron sur les orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2}, ou bien, s'il s'en trouve un, il devra posséder une énergie dépassant celle d'un électron situé sur les orbitales d_{xy}, d_{xz} ou d_{yz}.

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont appelées orbitales e_g, elles sont doublement dégénérées (notons que leurs énergies étaient égales avant qu'elles aient subi l'action du champ). Les orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, qui sont triplement dégénérées, sont appelées orbitales t_{2g}.

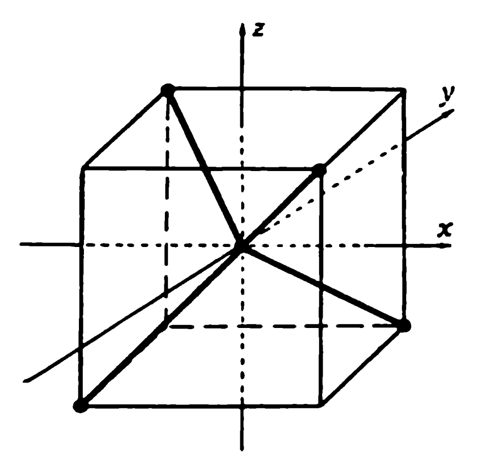


Fig. 79. Complexe tétraédrique
Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont orientées le long des axes des x, y, z; les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} sont disposées entre les axes

Nous voyons ainsi que le champ cristallin produit par les ligands provoque le dédoublement des niveaux énergétiques des orbitales parce que les orbitales d possèdent des orientations spatiales différentes. La différence d'énergie des orbitales e_g et t_{2g} est désignée par Δ.

Le complexe est un édifice plus stable que le système ion central-ligands à grande distance. Il en résulte que l'énergie mise en jeu lors de l'établissement de liaisons entre l'ion central et les ligands suffit non seulement pour élever le niveau énergétique des orbitales e_g, mais aussi pour conférer au complexe une certaine stabilité. Lorsque l'ion générateur possède sur ses orbitales d un, deux ou trois électrons, ces électrons sous l'action du champ cristallin iront se placer sur les orbitales les plus « éloignées » par rapport aux ligands, donc sur les orbitales t_{2g}. Le calcul théorique montre que l'énergie de cette orbitale se trouve réduite de $0{,}4\Delta$ par rapport à l'énergie du système ion central-ligands dont les niveaux énergétiques ne sont pas dédoublés (ce qui correspond au cas où les orbitales d possèderaient une symétrie sphérique). Le taux de réduction de l'énergie du système mesure le degré de stabilité de l'édifice du complexe. A mesure que le nombre d'électrons augmente, le degré de stabilité du complexe varie (fig. 79). Il serait erroné de penser que les orbitales e_g correspondent toujours à un niveau de haute énergie. Dans le cas de complexes tétraédriques, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} orientées le long des axes de coordonnées se trouvent à une plus grande distance des ligands que les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} orientées dans des directions passant entre les axes. Les orbitales t_{2g} possèderont donc une énergie dépassant celle des orbitales e_g. Pour un complexe tétraédrique la différence d'énergie des niveaux correspondants sera égale à la moitié

de la différence d'énergie pour un complexe octaédrique. A ce point de vue les complexes octaédriques doivent être plus stables.

La valeur de Δ exerce une forte influence sur l'état des électrons du complexe. Lorsque Δ est suffisamment grande, cette énergie peut permettre aux électrons d'occuper des orbitales de plus faible énergie (donc des orbitales plus distantes). Dans ce cas les électrons ne disposant que de peu « d'espace disponible » se placeront deux à deux sur une même orbitale et formeront donc des paires électroniques. En vertu de la règle de Hund, cet appariement fait augmenter l'énergie et normalement les électrons cherchent à se placer sur des orbitales différentes, mais possédant un gain d'énergie Δ assez important et un petit espace disponible les électrons seront obligés à s'apparier. On obtient alors un complexe à faible spin, tel l'ammoniacate de cobalt $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, dans lequel les électrons sont appariés (fig. 80). Si le dédoublement des niveaux énergétiques ne fournit pas de gain d'énergie suffisant, les électrons restent célibataires. Une partie quelconque des électrons se trouve placée au niveau d'énergie supérieur, on obtient alors un complexe à spin élevé, tel $[CoF_6]^{3-}$ dont quatre électrons sont célibataires, deux de ces électrons occupant un niveau énergétique plus haut. Ce sont surtout les ions de faibles rayons ioniques et portant de grandes charges électriques qui provoquent le plus fort dédoublement des niveaux énergétiques (les ions fluor, CN^-, les molécules d'ammoniac, etc.). Lorsque la différence d'énergie entre les niveaux électroniques produits par dédoublement des niveaux initiaux sous l'action du champ cristallin est relativement faible, les électrons peuvent fort bien passer d'un niveau sur un autre (par exemple, d'un niveau inférieur sur un niveau supérieur) lorsqu'ils absorbent des quanta de lumière visible. La coloration de l'ion complexe est dans ce cas différente de celle de l'ion non lié aux ligands.

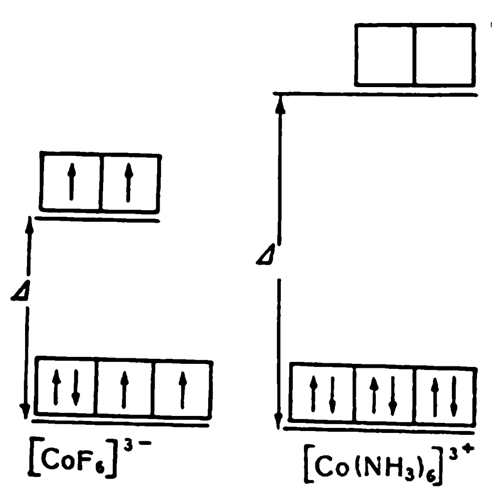
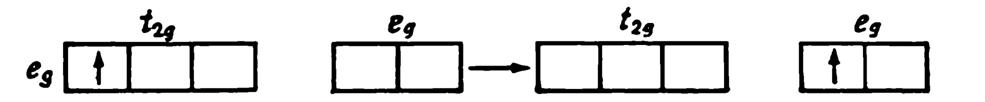


Fig. 80. Composés complexes à spins élevés et à spins faibles

Le schéma représente le dédoublement des orbitales *d* des complexes du cobalt dû à l'action du champ cristallin (d'après Bassolo et Johnson)

La théorie permet d'estimer grossièrement la valeur de Δ en se basant sur les données spectroscopiques. Le maximum d'absorption de l'ion titane hydraté $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ est situé à 5 000 Å environ. La coloration violette de cet ion est due à une transition d'électrons entre les niveaux t_{2g} que l'on peut illustrer par le schéma suivant:



Comme l'ion titane ne comporte qu'un seul électron *d*, on arrive à calculer que la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g vaut 57 kcal/mole.

La possibilité de donner une explication du changement de coloration des ions complexes est un des succès de la théorie du champ cristallin. Les orbitales d'un même type, les orbitales *s* par exemple, des différents atomes correspondent à des niveaux d'énergie différents. Un atome possédant un électron *s* sur un niveau inférieur se comporte comme un élément électronégatif; plus la différence d'énergie entre les niveaux des atomes est grande, plus le caractère ionique de la liaison est accentué.

En réalité, les liaisons dans les complexes sont partiellement covalentes et de ce fait l'application de la théorie du champ cristallin est une extrapolation trop grossière. Un perfectionnement de cette théorie a été réalisé par la mise en œuvre de la méthode des orbitales moléculaires et est couramment appelée *théorie du champ des ligands*. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin on suppose que les électrons de l'ion central sont soumis à l'action du champ des ligands, sans qu'il y ait recouvrement, de sorte que leur mouvement n'est pas affecté par l'état (excité ou normal) des électrons du métal.

L'effet de polarisation n'est pas exclu, mais une approche aussi simplifiée réduit le phénomène des liaisons dans un complexe à une simple interaction de charges ponctuelles.

Or, selon le théorème bien connu d'Earnshow, un système de charges électriques ne peut être stable s'il est immobile et de ce fait la théorie du champ cristallin n'est pas impeccable en ce qui concerne les principes physiques.

Il serait plus correcte d'utiliser une fonction d'onde déterminant la répartition des électrons qui caractérise l'ion complexe tout entier. Pour ce faire, il serait convenable de mettre en œuvre la méthode L.C.A.O., qui permet de définir les fonctions d'onde des orbitales moléculaires. On ne saurait dire si la solution que l'on obtiendrait dans ce cas laisserait apparaître le dédoublement des niveaux énergétiques, qui a indubitablement lieu dans les complexes et dont la justification est tout à l'avantage de la théorie du champ cristallin. Les calculs effectués montrent que la méthode L.C.A.O. permet d'arriver aux mêmes résultats que la théorie du champ cristallin: le dédoublement des niveaux d'énergie apparaît tout en tenant compte du caractère covalent des liaisons. Contrairement aux conclusions de la théorie du champ cristallin, on n'est plus en droit d'affirmer qu'il n'y a pas d'interaction entre les électrons de l'ion métallique et ceux des ligands. L'étude du spectre de R.P.E. de l'ion $[IrCl_6]^{2-}$ montre que la structure hyperfine pourrait être interprétée comme résultat d'une interaction des électrons du métal et de l'ion chlore (C. Balhausen).

Les fonctions d'onde des orbitales moléculaires que l'on obtient dans la théorie du champ des ligands apparaissent sous forme d'une combinaison linéaire: $\psi + \sum a_i \psi_i$, où ψ est la fonction d'onde de

l'ion central et $\sum a_i\psi_i$ une combinaison linéaire des fonctions d'onde des ligands.

La théorie permet d'estimer la valeur des coefficients dont dépend le degré de recouvrement des orbitales, donc la valeur de la composante covalente de la liaison.

Nous ne nous hasarderons pas ici dans le dédale des calculs compliqués de la méthode L.C.A.O., mais nous noterons que la solution de l'équation séculaire correspondante fournit deux valeurs pour

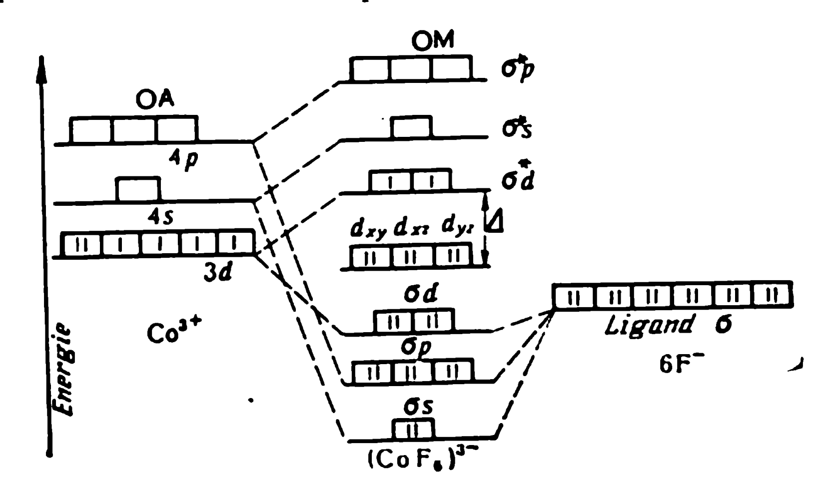


Fig. 81. Dédoublement des niveaux énergétiques dans $(CoF_6)^{3-}$
A gauche et à droite: les orbitales atomiques; *au centre*: les orbitales moléculaires

le coefficient de recouvrement, l'une donnant une énergie de l'orbitale plus faible que celle correspondant aux atomes séparés, l'autre une énergie plus grande que celle-ci. La première orbitale est une orbitale liante et la seconde antiliante.

Cette méthode de calcul conduit, elle aussi, à un dédoublement des niveaux énergétiques, laissant apparaître, de même que dans la théorie du champ cristallin, l'existence de complexes à spins faible et élevé.

Le schéma des niveaux énergétiques d'un complexe à spin élevé $[CoF_6]^{3-}$ est donné fig. 81 (Bassolo et Johnson). On n'y a indiqué que les orbitales $3d$, $4s$ et $4p$ du cobalt ; en bas à droite sont indiquées les orbitales des six ions fluor participant aux liaisons σ et qui toutes correspondent à un seul niveau énergétique. Notons que les orbitales t_{2g}, notamment d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} ne participent pas à l'établissement de liaisons, car elles ne sont pas orientées vers les orbitales des ligands (ions fluor). Elles sont donc représentées dans la partie centrale du schéma ; à ces orbitales correspondent quatre électrons. Les deux orbitales $3d$ restantes sont utilisées pour établir la liaison avec deux ions fluor. Les niveaux énergétiques se trouvent dédoublés et quatre électrons vont se placer sur les orbitales liantes inférieures σ_d, et deux autres électrons restent célibataires sur l'orbitale antiliante σ_d^*. On trouve également sur ce schéma les niveaux correspondant

aux orbitales vacantes $4s$ et $4p$ du cobalt ainsi qu'aux orbitales du ligand. Là aussi on observe un dédoublement des niveaux, tous les électrons du ligand allant se placer sur les niveaux inférieurs (liants), les niveaux supérieurs (antiliants) restant vacants.

Dans les complexes que l'on rencontre dans les systèmes biologiques et qui sont d'une structure beaucoup plus compliquée, un rôle important revient également aux électrons π des liaisons conjuguées. Les complexes possèdent des propriétés chimiques inusuelles qui déterminent leurs fonctions biologiques hors pair. Les réactions d'oxydo-réduction, les substitutions, les fonctions catalytiques, toutes ces activités chimiques des complexes sont très spécifiques, ce qui rend l'étude de la chimie des complexes très attrayante et pleine d'imprévu.

Toute réaction d'oxydo-réduction donne lieu à un transfert d'électrons. Dans les complexes les électrons peuvent passer directement d'un donneur à un accepteur (mécanisme prévalant dans les complexes actifs à sphère de coordination externe) comme cela se produit d'habitude dans le cas d'une interaction entre un oxydant et un réducteur. On peut envisager un autre mode de transfert d'électrons. Ce transfert dit par ponts consiste en ce qu'entre l'oxydant et le réducteur s'intercale un ou plusieurs atomes (ions), par l'intermédiaire desquels les électrons passent du donneur à l'accepteur. Considérons, par exemple, la réduction par l'ion chromeux du complexe du cobalt Co^{3+}:

$$[(NH_3)_5-Co-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH]^{2+}$$

Ici les électrons sont transférés par l'intermédiaire d'un pont constitué d'atomes de carbone ; si on remplace le pont $-CH=CH-$ par un pont $-CH_2-CH_2-$, la vitesse de la réaction se trouve réduite. car le groupe $-CH_2-CH_2-$ transmet plus difficilement les électrons que ne le font les groupes $-CH=CH-$.

Un mécanisme analogue s'observe dans la réduction de l'ion cobalt dans la réaction

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}+[Cr(H_2O)_6]^{2+}+5H_3O^+=[Co(H_2O)_6]^{2+}+[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}+5NH_4^+$$

Là c'est l'ion chlore qui assure le transfert d'électrons. Taube et ses collaborateurs, par application de la méthode des isotopes, purent démontrer que le produit de la réaction renferme toujours l'ion chlore qui faisait partie du complexe de cobalt initial.

Il est évident qu'une réaction de substitution telle que

$$[MeX_5Y]+Z \rightarrow [MeX_5Z]+Y$$

où Me est un ion métallique, peut procéder de manière que tout d'abord c'est le ligand Y qui se détache (mécanisme par dissociation) et ensuite le complexe de coordinence diminuée s'associe rapidement le nouveau ligand. La vitesse de la réaction globale est déterminée par celle du premier stade et la réaction apparaît comme une réaction

monomoléculaire. Nous verrons plus loin que les réactions de ce type sont fréquentes en chimie organique (type S_{N1}). On peut envisager un autre mécanisme encore : le ligand Z s'associe au complexe dont la coordinence devient égale à 7 ; cette étape est l'étape lente et détermine donc la vitesse de la réaction globale ; la seconde étape consiste à libérer un ligand et évolue rapidement. C'est une réaction bimoléculaire (type S_{N2}) qui exige l'établissement d'une nouvelle liaison métal-ligand.

L'expérience montre que lorsque la coordinence est 6, c'est le mécanisme S_{N1} qui est observé. En qualité d'exemple, citons la réaction

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]^{3+} + Cl^-$$

Dans le cas de complexe de coordinence 4 se déroulent des réactions du type S_{N2}, par exemple :

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \longrightarrow [(PtCl_3) \cdot H_2O]^- + Cl^-$$

Le triéthylaluminium, complexe organométallique, associé au tétrachlorure de titane, joua un rôle important dans la mise au point d'un procédé de production du polyéthylène. Le triéthylaluminium s'attache les molécules d'éthylène et favorise ainsi la formation de longues chaînes, en fin de compte le complexe lui-même étant déplacé de ces chaînes.

Certains complexes se comportent comme des transporteurs d'oxygène, jouant donc le rôle d'un modèle de l'hémoglobine, qui est un complexe du fer. A titre d'exemple, on peut citer le composé :

```
          O           O
        /   \       /   \
  C6H4       Co         C6H4
        \   /   \       /
      CH=N        N=CH
         |        |
        CH2 ---- CH2
```

On n'a pas encore réussi à préciser la nature des composés instables qui apparaissent lorsque ce complexe fixe l'oxygène.

Une classe importante des complexes est celle des composés organométalliques. Il serait plus précis de parler de composés élémentoorganiques. Dans les molécules de ces composés les atomes d'éléments métalliques ou métalloïdes sont liés à des groupes d'hydrocarbures. Les éléments ordinaires (donc autres que les éléments de transition) forment alors des liaisons σ avec les atomes de carbone, tandis que les atomes d'éléments de transition comportant des couches d incomplètes établissent des liaisons avec les électrons π des groupes organiques. Les composés des métaux alcalins et alcalino-terreux réagissent énergiquement avec l'eau et s'oxydent aisément. Nombre de ces composés s'enflamment spontanément à l'air et même dans une atmosphère de gaz carbonique (par exemple les composés d'alcoyles inférieurs du lithium).

Les composés des métaux plus électronégatifs ressemblent aux composés homopolaires et sont donc moins sensibles à l'action de l'eau et de l'air. Les composés du plomb, du mercure et de l'étain sont des composés relativement stables.

Pour préparer des composés organométalliques, on fait généralement appel aux réactions entre un halogénure d'alcoyle et le métal, par exemple :

$$CH_3I + Mg \rightarrow CH_3-Mg-I$$

A. Nesmèïanov trouva un autre type de réaction qui joua un rôle important dans le développement de la chimie des composés élémentoorganiques.

Les halogénures métalliques, tel $HgCl_2$, forment avec les sels du diazonium, par exemple avec $C_6H_5-N\equiv N-Cl$ (chlorure de phényldiazonium), des sels mixtes du type $C_6H_5N_2Cl\cdot HgCl_2$.

Nesmèïanov constata qu'en faisant réagir ces sels avec des métaux jouant le rôle de réducteurs, on peut obtenir des composés comportant des liaisons métal-carbone :

$$C_6H_5N_2Cl\cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5-HgCl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

La mise en œuvre de ce procédé permet d'obtenir des composés de l'arsenic, du bismuth, de l'étain, du plomb, du germanium et du thallium.

Actuellement on peut affirmer que dans les complexes formés par les hydrocarbures avec les métaux de transition, l'atome métallique peut être lié à plusieurs atomes de carbone (de 2 à 7). On a isolé à l'état pur et soumis à l'étude un grand nombre de complexes dans lesquels l'atome métallique est lié soit à des hydrocarbures soit à des dérivés des hydrocarbures renfermant des carbonyles et des groupes amino. En règle générale, la liaison métal-carbone fait intervenir les électrons π dont les orbitales se recoupent avec les orbitales de l'atome métallique, bien que dans certains cas il se forme des composés possédant de solides liaisons σ entre le carbone et les atomes de métaux de transition.

Dans le cas de métaux de transition l'établissement de liaisons de ce type est difficile, probablement du fait que l'énergie des orbitales *d* et *p* des électrons de valence est peu différente de celle des électrons de la couche sous-jacente (électrons *d*), ce qui entraîne des transitions d'électrons des orbitales métal-carbone sur les orbitales *d* vacantes ; si l'orbitale *d* supérieure comporte des électrons, les électrons peuvent quitter celle-ci et passer sur l'orbitale antiliante de cette même liaison. Ces transitions affaiblissent la liaison métal-carbone. On connaît des composés fluoro-alcoylés de différents métaux (CF_3Me), dans lesquels, du fait de la grande électronégativité du groupe CF_3, les liaisons carbone-métal présentent un caractère ionique accentué.

On connaît de nombreux complexes du type σ de métaux tels le fer, le ruthénium : $CF_3Fe(CO)_4$, $C_2H_5CORu(CO)_2C_5H_5$.

QUATRIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre premier

CHIMIE ET GÉOMÉTRIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

L'atome de carbone possède quatre valences dirigées du centre vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Dans les composés cycliques, les angles que forment entre elles les directions de valence diffèrent des valeurs normales (109°) et la structure qui apparaît est une structure « tendue » et possède donc une plus grande réserve d'énergie. Tendant à réduire ces « tensions angulaires », la molécule se déforme; l'existence de telles tensions diminue la stabilité de la molécule et augmente sa réactivité chimique.

Un écart même faible de l'angle formé par les valences par rapport à l'angle normal exerce une influence notable sur la forme de la molécule. Le cyclopentane, par exemple, qui se caractérise par un angle de 108°, est constitué de molécules dont la forme peut être approximativement illustrée par la figure 82.

Aucun des atomes d'hydrogène se situant au-dessus du plan de la molécule ne se distingue des autres et on en est conduit à admettre que l'état normal de la molécule est celui où tous ses atomes constituants sortent à tour de rôle du plan de la molécule puis reviennent.

Dans la molécule de cyclopropane l'angle formé par les directions de valences adjacentes n'est que de 60°, aussi ce composé est-il fort instable.

Tendant à réduire la tension angulaire, la molécule de cyclohexane assume une configuration « en chaise »; cette forme de chaise pouvant être représentée de deux façons différentes, on doit admettre que ces deux formes du cyclohexane sont aisément interconvertibles. Les composés cycliques à cinq et six chaînons, dont les angles de valence sont voisins de l'angle normal, sont des composés stables. Nombre de tels composés cycliques sont constitués d'atomes autres que le carbone (hétéroatomes).

On connaît bien les composés hétérocycliques qui comportent dans le cycle, en plus d'atomes de carbone, des atomes d'oxygène (composés hétérocycliques pentatomiques du furanne) ou d'azote (composés hexatomiques de la pyridine). Comme les structures cycliques du carbone se laissent aisément déformer, on arrive à produire des cycles énormes comportant plusieurs dizaines de chaînons; ces cycles sont déformés à peu près de la même façon que l'est la molécule de cyclohexane. De nouveaux facteurs, telle la compression de la molécule due à une accumulation d'atomes d'hydrogène, compliquent la relation entre la solidité de la molécule et sa structure. Le

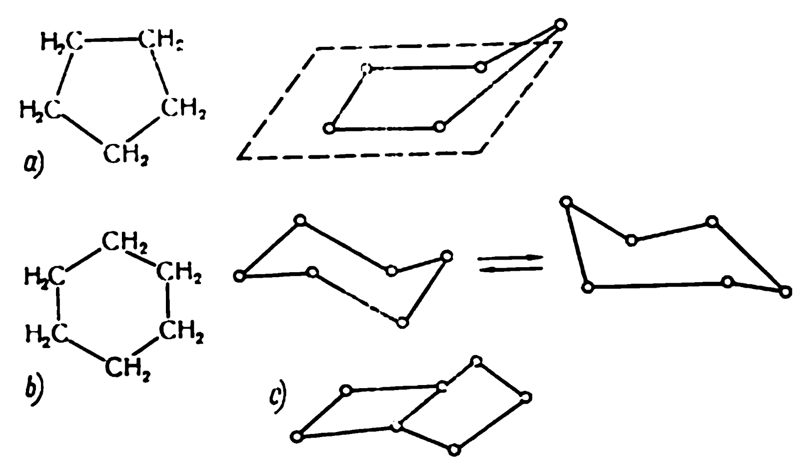


Fig. 82. Représentation schématique de la forme des molécules de cyclopentane, de bicycloheptane et de cyclohexane:
a) forme pliée; b) forme en chaise; c) forme en bateau

cyclodécane, par exemple, possède une structure tendue, tandis que dans le cyclotétradécane la tension angulaire est sensiblement réduite. La molécule de bicycloheptane comportant deux cycles associés se caractérise par une configuration « en bateau ».

Dans les molécules d'hydrocarbures à chaînes longues, les paraffines par exemple, qui renferment de 10 à 15 atomes de carbone, on arrive à déceler des indices d'interaction intermoléculaire due aux forces de Van der Waals. On sait que ce sont des forces d'interaction très faibles, mais lorsque des dizaines d'atomes prennent part à ces interactions (atomes d'hydrogène faisant partie de molécules d'hydrocarbures adjacentes), l'action cumulée devient très notable. On trouve de longues chaînes droites dans les hydrocarbures solides, mais les forces d'attraction se manifestent également lorsque les molécules en chaînes sont réparties chaotiquement en phase liquide et même lorsque les chaînes sont enroulées. Les contacts entre molécules donnant lieu à des associations ne sont pratiquement pas rompus du fait de la flexibilité des chaînes. Par contre, les molécules qui ne se laissent déformer qu'à grand peine ont à l'état liquide des interactions beaucoup moins énergiques qu'à l'état solide, ce qui fait que les corps constitués de molécules rigides possèdent des points de

fusion relativement importants. Ce point de fusion de l'hexane, par exemple, qui est formé par des molécules en chaînes est de —94 °C, tandis que celui du cyclohexane constitué de molécules rigides est de +7 °C.

Les composés non polaires dont il est question sont facilement solubles dans les solvants non polaires et sont très peu solubles dans les solvants polaires (l'eau par exemple).

L'importance de la géométrie des configurations des corps organiques oblige de considérer les possibilités de la rotation libre de certains groupes de molécules autour d'axes de rotation se confondant avec les directions des valences; si en effet toutes les positions qu'un groupe donné peut occuper au cours de sa rotation correspondaient à une même valeur de l'énergie, il n'y aurait aucune raison pour ne pas admettre l'existence de ces rotations.

On peut admettre que les deux groupes méthyle formant la molécule de l'éthane sont capables de tourner autour de l'axe C — C:

```
H\     /H
H—C—C—H
H/     \H
```

Les données expérimentales ainsi que les calculs théoriques montrent qu'au cours de la rotation d'un groupe autour de l'axe C — C l'énergie potentielle de la molécule varie. Certaines positions, notamment celles dans lesquelles un atome d'hydrogène se trouve opposé à un autre (le « cache » lorsqu'on l'observe le long de l'axe C — C), correspondent à une énergie potentielle plus grande que les autres (fig. 83). Les formes correspondant aux positions stables sont appelées « isomères rotationnels ».

Ces différentes positions stables alternent si rapidement que l'on n'arrive pas à les distinguer; les structures correspondant à des positions d'éclipse des atomes sont des états transitoires. Les isomères optiques se distinguent entre eux par l'arrangement spatial d'atomes ou de groupes atomiques autour d'un atome « asymétrique »; toutes leurs propriétés au sens de la rotation du plan de polarisation près sont identiques.

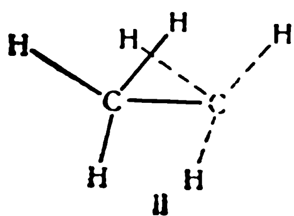


Fig. 83. Les isomères rotationnels de la molécule d'éthane: I — état stable; II — état instable

Les raisons pour lesquelles on trouve dans les organismes vivants plutôt des formes optiquement actives que des racémiques sont présentées dans ce qui suit. On connaît d'autre part des isomères géométriques qui, tout en étant optiquement inactifs, se distinguent par toute une série d'autres propriétés. Un cas particulièrement impor-

tant est celui des isomères *cis* et *trans*. On sait que dans les molécules de tels isomères certains groupements atomiques se disposent soit d'un seul côté, soit de part et d'autre du plan dans lequel se situe le squelette même de la molécule. Un exemple classique est celui de l'isomère *cis-trans* des acides fumarique et maléique qui diffèrent non seulement par la configuration de leurs molécules, mais aussi par leurs propriétés physico-chimiques.

L'acide fumarique (forme *trans*) fond à 287 °C, est pèu soluble dans l'eau, tandis que l'acide maléique (forme *cis*) fond à 130 °C et se dissout dans l'eau :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{COOH-C-H} & \quad & \mathrm{H-C-COOH} \\ \| & & \| \\ \mathrm{H-C-COOH} & & \mathrm{H-C-COOH} \\ \text{Forme } \textit{trans} & & \text{Forme } \textit{cis} \end{array}$$

Tous les atomes de ces deux acides sont disposés dans un même plan. La rotation autour d'une liaison double étant exclue *), les deux isomères géométriques existent réellement.

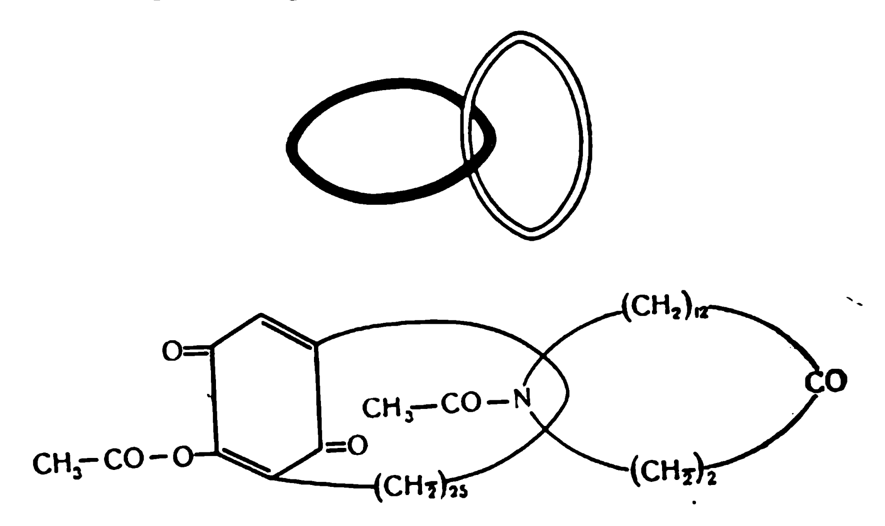


Fig. 84. Un caténane typique
En haut: schéma de la position relative des cycles

Les géantes molécules organiques, les fragments de polymères par exemple, possèdent des formes tellement compliquées qu'il devient nécessaire de recourir à des modèles spatiaux pour les représenter. Les cavités qui existent dans les molécules de polymères ont des dimensions comparables ou même supérieures aux dimensions des molécules plus simples. On peut donc concevoir qu'une petite molécule (selon Kramer, une molécule-invitée) puisse se loger dans la cavité d'une grande molécule-hôte. (Le caractère des rapports entre ces molécules est évidemment différent de celui des figurines en bois

*) Dans certaines conditions, pouvant se réaliser dans des molécules compliquées, la rotation de groupes atomiques même autour d'une liaison simple est rendue tellement difficile qu'apparaissent des formes spéculaires et se manifeste donc une isomérie optique.

s'emboîtant l'une dans l'autre.) L'action cumulée des forces de Van der Waals et les effets de polarisation font que l'état de la molécule-invitée se trouve quelque peu modifié, notamment son potentiel d'oxydo-réduction, son pouvoir catalytique, parfois ses propriétés optiques sont altérés.

Le composé que forme l'iode avec la dextrine, qui est de couleur bleu marron, se présente sous forme d'une chaîne d'atomes d'iode logée à l'intérieur de la molécule hélicoïdale de cyclodextrine. On trouve des canaux de même type dans la molécule d'amidon, le composé iodé de l'amidon possède probablement une structure analogue. Les hydrates de gaz sont en fait des clathrates (composés en « cage »). Dans les clathrates les molécules d'eau sont disposées de telle façon qu'on trouve entre elles des interstices qui peuvent être occupés par des molécules gazeuses (argon, méthane, xénon, éthane, éthylène, chlore, etc.).

Les relations géométriques entre différentes molécules cycliques formant de longues chaînes présentent un intérêt tout particulier; il a démontré qu'il est possible d'obtenir des dérivés d'hydrocarbures du type « cycle à l'intérieur d'un autre cycle » que l'on appelle des « caténanes » (Luttringhaus et Schill, fig. 84). On connaît également des molécules composées constituées d'une molécule linéaire entourée par une autre molécule en forme d'un anneau (les rotaxanes); aux extrémités de la molécule axiale on trouve des groupes massifs s'opposant au glissement de la molécule annulaire.

Chapitre II

TYPES DE RÉACTIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

1. Le caractère nucléophile et électrophile des réactions organiques

Un des traits dominants de la cinétique des réactions de la chimie organique est l'irréversibilité pratiquement totale de la majorité de ces réactions.

Nous ne nous Sommes en présence de systèmes se trouvant réellement à l'état d'équilibre que dans les cas d'hydrolyse et de synthèse d'esters, ainsi que dans les transformations acido-basiques. Le plus souvent le chimiste organicien a à faire à des réactions dont l'étude concerne non pas tant les constantes d'équilibre que les constantes de vitesse.

Les principes utilisés pour classer les réactions de la chimie générale (réactions d'addition, de substitution ou de dissociation) conservent toute leur valeur en chimie organique, mais l'étude des réactions élémentaires fournit des faits nouveaux, tellement nombreux qu'une classification fondée sur la fixation de l'état dans lequel se trouvent les particules réagissantes attire l'attention de nombreux chercheurs.

Si la rupture d'une liaison donne lieu à la formation de particules dépourvues de charges libres, la réaction correspondante est dite *homolytique*; puisque la réunion de telles particules correspond à un appariément d'électrons, la scission de la liaison doit fournir des particules (fragments de molécules) ayant des électrons célibataires, donc des radicaux:

$$R_1{:}R_2 \rightarrow R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot}$$

Dans une *réaction hétérolytique* la rupture de la liaison fait apparaître des particules chargées des ions :

$$R_1{:}R_2 = R_1^{-}{:} + R_2^{+}$$

Chacun de ces processus représente une des étapes de l'entrée en réaction d'une molécule. Même lorsqu'on est en droit de poser que

la molécule tout entière réagit en bloc, la transformation chimique débute par une polarisation plus ou moins marquée des liaisons chimiques.

Différentes molécules manifestent une aptitude à capter ou à céder un électron, qui peut varier dans de larges limites. Dans certaines réactions les molécules ayant un déficit d'électrons tendent à gagner les électrons des molécules possédant un électron libre ou une paire non partagée. Les molécules à déficit d'électrons cherchant à en capter un sont dites *molécules électrophiles* et celles qui cherchent à céder une charge négative excédentaire ou à fixer un proton sont appelées *molécules nucléophiles*.

Les nucléophiles (par exemple les ions OH^-, CN^-, etc.) se fixent en des points de la molécule qui sont polarisés positivement.

Dans la molécule d'acétone $(CH_3)_2C^{\delta+} = O^{\delta-}$, l'oxygène porte une charge négative excédentaire (que l'on marque selon Ingold par le symbole δ —). Lorsque cette molécule d'acétone réagit avec un nucléophile A^-, la réaction procède de telle sorte que A^- se fixe sur l'atome de carbone et H^+ sur l'atome d'oxygène:

$$(CH_3)_2C{=}O + A^- + H^+ \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{cases} OH \\ A^- \end{cases}$$

Il va de soi qu'à cette réaction participe non pas un anion libre mais un composé qui le renferme (HA^-). Ce composé pourrait être le cyanure d'hydrogène qui forme avec les cétones des cyanhydrines (HA^- correspond alors à HCN).

Lorsque la réaction concerne l'action d'un nucléophile sur un composé donné et que ce nucléophile se substitue à un certain groupe d'atomes de la molécule initiale, on dira que l'on se trouve en présence d'une substitution nucléophile et on la caractérise par le symbole S_N (Ingold). Si la réaction considérée est du premier ordre, on fait suivre le symbole S_{N1} du chiffre 1 : S_{N1} et si elle est du deuxième ordre, du chiffre 2: S_{N2} *). Toute particule électropositive (H^+) et cherchant à capter un électron est appelée *électrophile*.

Une réaction d'addition électrophile typique est la fixation d'un proton sur une liaison double:

$$>C{=}C< + H^+ \longrightarrow >C^+{-}C< -H$$

En chimie organique, ce type de réaction est très fréquent.

---

*) S_{N1} et S_{N2} correspondent aux premières lettres du terme de substitution nucléophile.

2. Substitution nucléophile sur carbone saturé

Les substitutions nucléophiles sur carbone saturé peuvent être illustrées par le schéma suivant:

$$b-\overset{\displaystyle a}{\underset{\displaystyle d}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-L+:N \longrightarrow N-\overset{\displaystyle a}{\underset{\displaystyle d}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-b+:L$$

Nucléophile

qui indique qu'une particule L est remplacée dans la molécule par une autre particule N possédant également une paire d'électrons; dans ces réactions la liaison C—L subit une scission du type hétérolytique, autrement dit elle comporte une étape où il se forme les ions $\begin{matrix} a \searrow \\ b - C^+ \\ d \nearrow \end{matrix}$ et $:L^-$ et une seconde étape où la place laissée vacante par $:L^-$ est occupée par $:N^-$. Un exemple type de réaction S_{N2} est l'hydrolyse du bromure d'éthyle CH_3Br:

$$HO^- + \begin{matrix} H \\ H-C-Br \\ H \end{matrix} \longrightarrow \left[HO^{\delta-} \ldots \overset{H\ H}{\underset{H}{C}} \ldots Br^{\delta-} \right] \longrightarrow \begin{matrix} H \\ HO-C-H \\ H \end{matrix} + Br^-$$

C'est une réaction du second ordre qui se réalise en un seul stade. Le groupe OH^- est un nucléophile. L'expression entre parenthèses représente la structure probable du complexe activé.

Un exemple type de réaction S_{N1} est fourni par l'hydrolyse du triméthylbrome-méthane $(CH_3)_3CBr$, qui évolue en deux stades:

$$(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^- \text{ (stade lent)}$$

$$(CH_3)_3C^+ + \overline{OH} \longrightarrow (CH_3)_3COH \text{ (stade rapide)}$$

La vitesse de la réaction est déterminée par le premier stade, la réaction est du premier ordre. Un autre exemple est fourni par la réaction entre le chlorure de méthyle et l'ammoniac:

$$CH_3-Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$$

dans laquelle la molécule initiale perd l'ion Cl^- (résidu CH_3) dont la place est occupée par NH_3: on obtient l'ion méthylammonium $CH_3NH_3^+$.

Il convient de remarquer qu'à l'instar des réactions d'oxydo-réduction où prennent part nécessairement un oxydant et un réducteur, aux substitutions nucléophiles participent des groupes nucléophiles et électrophiles. Le terme de réaction nucléophile concerne le corps dont on étudie le changement d'état, donc le corps que l'on appelle réactif; en fait, toute réaction nucléophile se déroule simultanément avec une réaction électrophile.

Parmi les réactifs nucléophiles on ne trouve pas seulement des ions négatifs, mais également des corps comme le benzène dont le noyau comporte un système d'électrons π, des oléfines et des composés possédant une paire d'électrons non partagés (l'ammoniac par exemple). Lorsque les molécules de ces composés entrent en réaction, elles tendent à interagir avec les parties des molécules du partenaire où il manque des électrons. On observe un déficit d'électrons dans les ions positifs, les halogènes, l'acétylène.

Les corps du premier groupe font partie des bases de Lewis et ceux du deuxième, des acides de Lewis.

Examinons le mécanisme de substitution nucléophile. Une réaction telle que

$$R-X+Y^- = R-Y+X^-$$

peut être scindée en deux stades:

$$R-X \rightleftharpoons R^+ + X^- \quad \text{et} \quad R^+ + Y^- \rightleftharpoons R-Y$$

on peut encore la considérer comme une transformation continue progressive de la configuration initiale en configuration finale:

$$Y^- + R-X \rightleftharpoons Y \ldots R \ldots X \rightleftharpoons Y-R+X^-$$

Dans le premier cas la réaction transite par deux états intermédiaires et dans le second elle passe par un seul état transitoire. Dans le premier cas (réactions S_{N1}), on obtient des ions, qui bien souvent sont plus ou moins fortement solvatés par les molécules de solvant. L'entropie d'activation de ces réactions est généralement faible. Dans les réactions S_{N2} l'état transitoire est un état plus ordonné que l'état initial, de sorte que l'entropie d'activation est négative et grande en valeur absolue. Dans la règle, l'énergie d'activation des réactions ne produisant pas d'ions (la formation d'ions entraîne une dépense d'énergie) est faible devant celle des réactions donnant lieu à l'apparition transitoire d'ions.

Les substitutions nucléophiles jouent en chimie organique un rôle fort important, car c'est dans ce type de réactions que l'on obtient des molécules renfermant des liaisons C — O. Quelques exemples:

1. Formation d'un alcool tertiaire:

$$\underset{\text{Br}}{\overset{R\diagdown}{R-\underset{|}{C}-H}} + \underbrace{Na^+OH^-}_{\text{Nucléophile}} \rightarrow \underset{\text{OH}}{\overset{R\diagdown}{R-\underset{|}{C}-H}} + Na^+Br^-$$

2. Obtention de la glycérine à partir du propylène $CH_2=CH-CH_3$:

$$CH_2=CH-CH_3+Cl_2 \rightarrow CH_2=CHCH_2Cl$$

$$CH_2=CH-CH_2Cl+\underbrace{NaOH}_{\text{Nucléophile}} \rightarrow \underbrace{CH_2=CH-CH_2-OH}_{\text{Alcool allylique}}$$

Ce dernier attaqué par l'acide hypochloreux HClO est transformé en 3-chlore-1,2-propanediol:

$$\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2OH$$

en présence d'oxyde de calcium on obtient:

$$Cl-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2OH \rightleftharpoons Cl-CH_2-\underset{\substack{|\\ O^-}}{CH}-CH_2OH \rightarrow +H^+$$

$$\rightarrow \underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2OH+HCl$$

et enfin

$$OH+\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2OH \rightarrow$$

Glycide

$$\rightarrow HO-CH_2-\underset{\substack{|\\ O^-}}{C}HCH_2OH \xrightarrow{H_2O} \underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}+OH^-$$

Glycérine

On rapporte aux substitutions nucléophiles l'alcoylation des amines, la formation d'éthers (du type $R-OH+R-OH=R-O-$ $-R$), l'alcoylation des composés bicarbonyles, etc.

Les substitutions électrophiles du type S_{N2}, qui sont des réactions du deuxième ordre dans lesquelles on substitue un électrophile à un autre, ont fait l'objet de recherches par Ingold et Hughes qui ont étudié les réactions

$$CH_3-\underset{\substack{|\\ HgBr}}{\overset{\substack{C_2H_5\\ |}}{C}}-H+CH_3-\underset{\substack{|\\ MgBr}}{\overset{\substack{C_2H_5\\ |}}{C}}-H \rightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\ Hg-CH\\ \quad |\\ \quad CH_3}}{\overset{\substack{C_2H_5\\ |}}{CH}}\quad C_2H_5+MgBr_2$$

Le groupe électrophile $MgBr^+$ est remplacé par l'ion Hg^+.

3. Les réactions d'addition

Sont d'une importance particulière les réactions s'accompagnant de la rupture d'une liaison π entre des atomes de carbone liés par une liaison double ou triple.

Les réactions d'addition de molécules d'halogènes aux oléfines (du brome à l'éthylène par exemple) se déroulent de telle sorte que la molécule d'halogène se dissocie en cation et anion: $Br_2 \rightleftharpoons Br^+ + Br^-$

(coupure hétérolytique). Le cation halogène se fixe sur la liaison double en donnant un ion carbonium:

$$Br^{+} + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2^{+}$$

La liaison avec l'ion brome se réalise grâce aux électrons π de la double liaison:

$$\begin{array}{c}H\;H\\ \ddot{C}:\ddot{C}\\ H\;H\end{array} + Br^{+} \longrightarrow \begin{array}{c}\;\;\;H\;H\\ Br:\ddot{C}:\ddot{C}^{+}\\ \;\;\;H\;H\end{array}$$

Ce schéma qui n'est qu'approximatif montre que l'une des paires électroniques assurant la liaison des atomes de carbone dans la molécule initiale est utilisée pour fixer l'ion brome. L'ion carbonium ne possède qu'une durée de vie très limitée, de sorte que sa réaction avec l'anion brome procède très rapidement pour donner du dibrométhane, qui est le produit final:

$$Br{-}CH_2{-}CH_2^{+} + Br \longrightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}Br$$

L'essentiel dans cè processus est qu'il comporte par supposition deux stades. Il existe sans doute des cas plus compliqués où lecation halogène positif n'apparaît que dans un complexe activé et ne peut donc être décelé à l'état libre dans la solution.

Il peut paraître étrange que l'on puisse parler de l'existence de cations halogènes dans une solution, et cependant on a toutes sortes de raisons pour affirmer qu'il en est bien ainsi. En ce qui concerne l'ion iodinium I^{+}, il y a longtemps qu'on le connaît; Lewis luimême démontre que l'iode liquide est conducteur de courant.

Par la suite les recherches sur la bromuration et la chloruration effectuées par toute une pléiade de chercheurs permirent de conclure que la chloruration des composés aromatiques en solution dans les acides hypochloreux et chloreux s'effectue par action du cation chlore Cl^{+} sur la molécule organique. Ce cation se caractérise, selon Ingold et Millen, par l'existence de deux électrons à spins parallèles, ce qui explique pourquoi il ne réagit pas instantanément avec l'eau et ne forme l'hydrate ($H_2O \cdot Cl^{+}$) que lentement. Pour former l'hydrate, le cation chlore doit d'abord passer à l'état où tous les électrons se trouvent appariés et qui, en vertu de la règle de Hund, est un état de plus haute énergie. C'est ce processus de réarrangement électronique qui détermine l'apparition d'une énergie d'activation et ralentit l'interaction du cation chlore et de l'eau. Dans une halogénation les cations halogènes peuvent provenir de chlorures de brome et d'iode d'acide hypochloreux, de molécules de chlore et de brome et d'hydrates des cations chlore et brome (qui sont les « porteurs » d'halogènes électrophiles). La liaison relativement faible des atomes dans la molécule de fluor fait que le fluor est inapte à participer aux réactions de dissociation en ions et intervient sous forme de molécules (Millen).

L'halogénation du toluène peut être réalisée en utilisant du chlorure d'iode où l'iode est électropositif; on obtient du *n*-toluène iodé,

ce qui démontre que l'hydrogène y a bien été remplacé par un cation halogène.

En analysant les différents résultats expérimentaux obtenus lors de la bromuration de corps pouvant se présenter sous une forme *cis* et *trans*, on est amené à postuler des effets encore plus fins dans les réactions entre le brome et une liaison double. Il est probable que le cation brome participe à la formation d'un complexe π fermé sur lui-même, en utilisant une partie de l'orbitale π de la double liaison (ion bromonium). On sait en effet que par action du brome sur l'acide fumarique on obtient un produit intermédiaire dont la formule est:

```
COOH—C—H
     /|
  Br+ |
     \|
      C—COOH
     /
    H
```

Ce produit intermédiaire réagit avec un anion brome, ce qui fournit le produit final, l'acide bromofumarique:

```
        Br
        |
 COOH—C—H
        |
     H—C—COOH
        |
        Br
```

L'anion brome doit nécessairement se fixer du côté opposé par rapport à la liaison double. A ce point de vue, il est à remarquer que la stéréospécificité de cette réaction confirme l'hypothèse de la fixation du brome en deux étapes successives. Lorsque le brome se fixe à l'acide maléique, on obtient en effet deux produits qui, bien qu'identiques, se distinguent par l'ordre de disposition des atomes entourant l'atome de carbone, l'un des produits présentant l'ordre H → Br → → COOH, et l'autre la disposition inverse. Ces deux molécules se présentent comme des images spéculaires et sont appelées *énantiomères*:

```
 H       H                         Br                  Br
  \     /                       H—C—COOH           H—C—COOH
   C = C        + Br2 ——→          |                   |
  /     \                       H—C—COOH           H—C—COOH
COOH   COOH                        Br                  Br
```

Acide maléique — *Mélange racémique*

La réaction du brome avec l'acide fumarique fournit une molécule dans laquelle l'ordre de disposition des groupes au voisinage du premier et du second atome asymétrique de carbone correspond à des

sens de rotation du plan de polarisation inverses l'un à l'autre, autrement dit on obtient une mésoforme:

$$\underset{\textit{Acide fumarique}}{\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ HOOC-C-H \end{matrix}} + Br_2 \longrightarrow \underset{\textit{Mésoforme}}{\begin{matrix} & & COOH \\ Br & H-C & \\ & C-H & Br \\ COOH & & \end{matrix}}$$

On peut constater sur les schémas ci-dessus que si l'on se fixe l'ordre H — Br — COOH, dans les molécules obtenues par réaction du brome avec l'acide maléique, pour l'une on doit se déplacer dans le sens de rotation des aiguilles d'une montre, et pour l'autre dans le sens contraire. Ce sont donc des racémiques optiquement actifs. Dans la molécule d'acide fumarique une moitié de la molécule est l'image spéculaire de l'autre moitié, une telle molécule est optiquement inactive du fait d'une compensation interne des rotations et porte le nom de *mésoforme*.

Il importe de bien se rendre compte de ce que, postulant l'apparition dans les produits intermédiaires du cycle

$$Br^+ \begin{matrix} \diagup C - \\ \diagdown C - \end{matrix}$$

on fait un pas décisif pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. En effet, une rotation autour de l'axe C — C est parfaitement possible et au cas où le brome se fixerait sur la molécule de telle façon que le produit intermédiaire avait pour formule

$$\begin{matrix} & Br & \\ & | & \\ H- & C & -COOH \\ & | & \\ & C^+ & \\ H & & COOH \end{matrix}$$

la fixation ultérieure du second ion brome aurait donné un seul et même produit, indépendamment de la nature de l'acide initial (forme *cis*, acide maléique, ou forme *trans*, acide fumarique). Or, lorsqu'on a un cycle, la rotation autour d'une liaison double est exclue et on devra donc obtenir des produits différents selon qu'au départ on prend la forme *cis* (dans ce cas on obtient un acide bromosuccinique racémique), ou la forme *trans* (dans ce cas on obtient des molécules de mésoacide).

Ces considérations constituent un argument de poids en faveur du schéma selon lequel les réactions d'addition d'un halogène (brome) se déroulent selon le mécanisme en deux stades et non en un seul.

Il en découle que bien que les molécules réagissantes se caractérisent par le caractère covalent de leurs liaisons, aux stades intermédiaires de la réaction peuvent apparaître des structures ioniques dont la présence joue un rôle fondamental dans l'évolution du processus.

On peut supposer que la fixation d'halogénures d'hydrogène sur les oléfines s'effectue d'une manière analogue. A un premier stade il se forme un cycle particulier que l'on appelle un complexe π. Dans ce complexe le proton est lié à la molécule d'oléfine par les électrons π de la double liaison :

$$\begin{array}{c}H \quad\; H\\ \diagdown \;\; \diagup\\ C{=}C\\ \diagup \;\; \diagdown\\ H \quad\; H\end{array} + H^+ \longrightarrow \begin{array}{c}\quad H^+ \;\; H\\ \quad \diagup\,\diagdown\;\diagup\\ H{-}C{-}C\\ \diagup \qquad \diagdown\\ H \qquad\quad H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\;\; H \;\; H\\ \;\; | \quad |\\ H{-}C{-}C^+\\ \;\; | \quad |\\ \;\; H \;\; H\end{array}$$

c'est le stade lent de la réaction. Ensuite intervient le stade de la fixation de l'anion, par exemple de l'anion brome, si on utilise l'acide bromhydrique :

$$\begin{array}{c}\;\; H \;\; H\\ \;\; | \quad |\\ H{-}C{-}C^+\\ \;\; | \quad |\\ \;\; H \;\; H\end{array} + Br^- \longrightarrow \begin{array}{c}\;\; H \;\; H\\ \;\; | \quad |\\ H{-}C{-}C{-}Br\\ \;\; | \quad |\\ \;\; H \;\; H\end{array}$$

Dans les cas plus compliqués, la marche de telles réactions peut être fortement influencée par un solvant. L'introduction de substituants dans les molécules d'oléfines rend la liaison double notablement plus apte à fixer un proton dans le cas où ce substituant y provoque un accroissement de la densité électronique (qui assure une répulsion accrue d'autres électrons). Le groupe alcoyle agit de cette manière, tandis que les halogènes provoquent un effet inverse, ce qui est logique, puisque les halogènes attirent les électrons et diminuent, par la même, la densité électronique dans la liaison double.

Les oléfines dissymétriques $R-CH=CH_2$ où R est un alcoyle, fixent les hydracides halogénés en vertu de la règle de Markovnikov. Selon cette règle, l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné (c.-à-d. là où se trouvent beaucoup d'atomes d'hydrogène), et son partenaire halogène X se fixe sur le carbone le moins hydrogéné de la liaison double :

$$C_2H_5-\underset{\underset{X\,\text{———}}{\uparrow}}{CH}=\underset{\underset{H}{\uparrow}}{CH_2}-C_2H_5-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}$$

La réaction obéit à la règle de Markovnikov, car la fixation de l'hydrogène sur l'atome de carbone le plus hydrogéné conduit à la formation d'un composé intermédiaire plus stable :

$$R-CH=\overset{\downarrow}{CH_2}+\overset{|}{H^+} \longrightarrow [R-\overset{+}{C}H-CH_3]$$

Ion carbonium secondaire

Dans ce produit intermédiaire l'atome de carbone C^+ est lié à deux alcoyles, en présence desquels il est plus stable que si C^+ n'était lié qu'à un seul groupe. En supposant que la réaction ne suive pas la règle de Markovnikov, on aurait obtenu :

$$R-\underset{\uparrow\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots|}{CH}=CH_2+H^+ \longrightarrow [R-CH_2-CH_2^+]$$

L'atome C^+ n'est alors lié qu'à un seul alcoyle et sa stabilité serait diminuée. Le terme de « stabilité » est utilisé pour signifier qu'un produit instable correspond à une valeur plus faible de la constante d'équilibre de la réaction qui l'engendre, et qu'il n'apparaît donc qu'en concentration faible. La stabilité de l'ion carbonium peut être diminuée si l'on introduit en qualité de substituant des groupes attirant fortement les électrons (le groupe amine substitué) et dans ce cas l'addition des atomes n'obéit pas à la règle de Markovnikov.

4. Les réactions d'élimination

Dans ce type de réactions également l'ion carbonium joue un rôle des plus importants. Lorsque la réaction se déroule suivant le mécanisme monomoléculaire, on la désigne par le symbole E_1 (Ingold, Hughes). Un stade relativement lent de ces réactions est celui de la séparation d'un anion et de la formation de l'ion carbonium. Un tel processus peut, par exemple, se réduire à la dissociation d'un dérivé halogène d'un hydrocarbure avec production d'un anion halogène et d'un ion carbonium :

$$(CH_3)_2CHCl \longrightarrow (CH_3)_2CH^+ + Cl^-$$

Vient ensuite un stade rapide au cours duquel se produit la perte d'un proton et apparition d'une oléfine :

$$(CH_3)_2CH^+ + HOH \longrightarrow CH_2=CH-CH_3+H_3O^+$$

Les réactions du type E_2 se produisent selon un mécanisme en un stade, donc sans formation de produits intermédiaires, et on ne pourra donc présumer que de l'existence d'un complexe activé d'une constitution hypothétique.

Les vitesses de ces deux types de réactions sont proportionnelles respectivement à la concentration du corps étudié (E_1) ou au produit des concentrations des corps réagissants (E_2).

Dans les réactions d'élimination E_2 dans lesquelles réagissent les formes *cis-trans*, on constate que les formes *trans* réagissent plus vite que les formes *cis*. L'acide chlorofumarique (forme *trans*) perd son groupe HCl cinquante fois plus vite que ne le fait l'acide chloromaléique (forme *cis*). Un comportement analogue s'observe dans le cas

de nombreux autres composés, qu'ils soient à cycles fermés ou en chaînes ouvertes :

```
      Br            H   R
      |              \ /
  H — C — R           C          Résultat :
     /                ‖          oléfine trans
R — C — Br    →       C
    |                / \
    H               R   Br

      Br            H   R
      |              \ /
  H — C — R           C          Résultat :
     /                ‖          oléfine cis
Br — C — R    →       C
     |               / \
     H              Br   R
```

Le fait que dans ces réactions la forme *trans* entre en réaction plus facilement peut s'expliquer par les considérations suivantes. Les orbitales π d'une liaison double doivent être parallèles, et comme elles sont issues des orbitales π des atomes de carbone, il faut que celles-ci soient également parallèles. Or, cette condition n'est réalisée dans le cas des formes *trans* et dans celui des isomères rotationnels éclipsés que lorsqu'il s'agit de composés tel que

```
           H
           |
    R2 — C — R1
         /
R4 — C — R3
     |
     H
```

Les structures d'isomères rotationnels non éclipsés tels que

```
  R2  H
    \ /
 H   C
  \ / \
   C   R1
  / \
R3   R4
```

qui ont également des orbitales π parallèles, sont énergétiquement moins favorables à la formation de formes *cis*, de sorte que ce sont les éliminations en position *trans* qui prédominent. Dans les réactions E_1 l'effet d'orientation est pratiquement absent.

Il existe un lien intime entre les substitutions nucléophiles et les réactions d'élimination du type E_1, qui ressort du schéma d'une réac-

tion monomoléculaire selon G. Becker:

```
                                                      [S_N1]
                                     + Y |--> stade    H  H
                                         |   rapide    |  |
                                         |          H—C——C—Y
                                         |             |  |
 H  H                         H  H                     H  H
 |  |       stade lent        |  |                    [E_1]
H—C——C—X  ------------->  H—C——C—
 |  |       stade rapide      |  |                 H         H
 H  H     <-------------      H  H                  \       /
                                         |            C = C
                                         |           /       \
                                         |          H         H
                                     + Y |--> stade             + Y—H
                                             rapide
```

Le stade lent correspond à l'apparition de l'ion carbonium électropositif; X pourrait être un halogène, un groupe SO_3R ou tout autre. La nature du substituant X se révèle au cours de la formation de l'ion carbonium, mais elle n'exerce aucune influence sur le sens de transformation en un produit substitué ou en une oléfine.

5. L'équation de Hammett

De même qu'en chimie physique on éprouve en chimie organique le besoin de disposer d'une équation, même qu'elle soit grossièrement approchée, qui établisse une relation entre les lois de la thermodynamique et les lois de la cinétique chimique.

En général, pour trouver des solutions particulières à ce problème, on étudie un certain groupe de réactions présentant certaines similitudes et on cherche à en déduire une relation semi-empirique entre les constantes de vitesse et les potentiels thermodynamiques convenables. La théorie de l'état de transition permit de trouver une relation entre les vitesses des processus et les propriétés thermodynamiques du complexe activé. Ces mêmes considérations furent utilisées par Hammett. Il trouva qu'entre la constante de vitesse k_0 de la réaction d'éthérification de l'acide benzoïque et la constante de vitesse k_s de la réaction d'éthérification de l'acide benzoïque substitué en positions *méta* et *para*, il existe une relation qui se laisse déduire de la théorie de vitesses absolues des réactions:

$$\ln k = \frac{\Delta S^+}{R} - \frac{\Delta H^+}{RT} + \ln \frac{ekT}{h}$$

ou

$$RT \ln k = -\Delta G^* + RT \ln \frac{ekT}{h},$$

d'où il vient:

$$\ln \frac{k_0}{k_s} = \frac{\Delta G_s^* - \Delta G_\sigma^*}{2{,}3RT}.$$

Or, comme la valeur de ΔG_s^* dépend de la nature du substituant et celle de ΔG_0^* de la nature du corps étudié, Hammett se trouve en droit d'égaler le logarithme du rapport des constantes de vitesse $\ln \frac{k_0}{k_s}$ à un produit de deux grandeurs ρ et σ dont les valeurs dépendent du corps étudié et du substituant utilisé:

$$\ln \frac{k_0}{k_s} = \rho \cdot \sigma.$$

On admet que la variation d'entropie ΔS^* est la même pour l'acide benzoïque et l'acide benzoïque substitué.

La constante σ relative au substituant caractérise son influence exercée sur la densité électronique au voisinage du centre réactionnel et peut donc être positive ou négative selon le cas.

La constante ρ est généralement positive pour les réactions nucléophiles et négative pour les réactions électrophiles. La valeur de ρ peut être déterminée par mesure du coefficient angulaire de la droite tracée en coordonnées ($\lg k_0 - \lg k_s$) et σ.

Chapitre III

LE COMPORTEMENT DES ÉLECTRONS DANS LES MOLÉCULES DES COMPOSÉS ORGANIQUES

1. Etude qualitative de l'état électronique des molécules

En chimie minérale le chercheur se trouve le plus souvent en présence d'états ioniques et en chimie organique, en présence d'états covalents. Le chimiste organicien qui voudrait se faire une idée de la structure de la molécule d'hydrocarbure, par exemple, commencera sans doute par remplacer chaque atome de carbone par une petite bille munie de quatre tiges (représentant les valences) et s'appliquera à les disposer les unes par rapport aux autres de différentes façons, en veillant seulement à ce qu'il ne subsiste aucune valence libre. C'est un premier pas, mais fort important en soi. Il apparaît ensuite que la solidité des « tiges » de liaison se trouve déterminée par l'interaction de particules très légères et extrêmement mobiles, les électrons. A la place de nos tiges primitives nous devons voir des nuages électroniques recouvrant une partie de l'espace tout autour des atomes. Pour pouvoir se faire une idée de leurs propriétés, il importe avant tout de juger de la possibilité de recouvrement mutuel de ces différents nuages électroniques. S'il n'y a pas de recouvrement, leur interaction sera faible et on n'observera que des effets de polarisation mutuelle des différentes liaisons ; dans le cas où il y a recouvrement des nuages individuels, il apparaît un nuage électronique global au sein duquel les interactions des électrons seront fortes. Il reste encore à élucider l'aptitude des différents atomes ou groupes atomiques à retenir auprès de soi les nuages électroniques. Il est évident qu'un atome attirant fortement les électrons pourra représenter dans une molécule une région de grande concentration de charges négatives (ou au contraire de faible concentration de ces mêmes charges). On doit en outre tenir compte de ce que l'atome peut entrer en interaction aussi bien avec les électrons fermement localisés sur leurs liaisons (électrons σ) qu'avec les électrons qui font partie d'un système commun à plusieurs atomes (électrons π). Posons que tout ceci soit déjà connu. Pouvons-nous affirmer que nous sommes en mesure de prévoir le comportement d'une molécule organique vis-à-vis d'une certaine particule, que ce soit un ion, un radical ou une autre molécule?

Non, nous ne le pouvons pas encore. Pour pouvoir prédire la mar-

che d'une réaction et juger de l'aptitude réactionnelle de la molécule, il faut connaître très exactement quelle espèce de molécule se rapproche de la molécule considérée et quelle serait alors la perturbation des systèmes électroniques de cette molécule. Autrement dit, on devrait connaître l'énergie d'activation correspondante et étudier le complexe activé formé par les molécules réagissantes.

C'est un problème extrêmement ardu et on ne devra donc pas s'étonner du caractère approximatif des prévisions pouvant être faites en se basant sur les conceptions électroniques.

Pendant longtemps les chimistes se contentaient de disposer de certaines règles empiriques qui leur permettaient de distinguer les groupements atomiques qui attirent et ceux qui repoussent les électrons, et de caractériser leur action par certains « effets » spécifiques. Nous passerons en revue certaines de ces généralisations qui complètent d'une façon heureuse les conceptions de la théorie de la structure des molécules.

Dans ce domaine une contribution importante a été fournie par C. K. Ingold et son école. Les règles qu'ils ont élaborées, bien qu'elles soient qualitatives, n'en sont pas moins fort utiles. Le procédé semi-quantitatif de traitement de ces problèmes se ramène à calculer les orbitales moléculaires par des méthodes approchées telles que la méthode L.C.A.O. ou celle des doublets électroniques. La méthode des doublets électroniques convient fort bien pour traiter les problèmes de la chimie minérale, mais appliquée aux composés organiques, elle doit envisager un grand nombre de structures possibles, ce qui rend sa mise en œuvre trop laborieuse. Au point de vue de la valeur scientifique, les deux méthodes se valent.

Un calcul fournissant des valeurs quantitatives précises est trop compliqué, aussi utilise-t-on toute une série d'hypothèses simplificatrices dont l'usage permet d'obtenir rapidement une idée approximative de l'état électronique de la molécule.

Les calculs approchés de B. et A. Pullman permirent de tirer différentes conclusions concernant l'aptitude réactionnelle des molécules et de préciser le rôle qu'assument dans la matière organisée les systèmes électroniques conjugués.

Le pouvoir des atomes libres de retenir leurs électrons dépend de la nature de l'atome considéré. Cette affirmation indubitable sert de fondement à une théorie qualitative qui présuppose qu'au sein d'une molécule également la capacité des atomes de retenir leurs électrons est fonction de l'individualité de l'atome. On ne saurait cependant préciser dans quelle mesure cette propriété des atomes se trouve perturbée lorsqu'ils se réunissent pour former une molécule ; en effet, pour le savoir, on devrait tenir compte de nombreux facteurs qui dépendent de l'entourage de l'atome considéré. Néanmoins, la théorie et l'expérience permettent d'arriver à des résultats d'une portée générale. La variation de la densité électronique due à l'introduction d'un atome substituant dans une molécule peut être évaluée à l'aide de la notion d'effet inductif.

Soit une molécule CR_4 dont toutes les liaisons sont rigoureusement covalentes; introduisons dans cette molécule un substituant X, ce qui nous donnera une molécule CR_3X. Dans cette nouvelle molécule, la répartition de la densité électronique est différente de celle de la molécule initiale; l'atome de carbone devient ou plus électropositif ou plus électronégatif qu'à l'état initial selon que sa contribution à la charge du nuage électronique s'est trouvée accrue ou réduite du fait de la réaction; parallèlement le substituant reçoit également une certaine charge.

Il a été convenu d'appeler ce phénomène *effet inductif* et de le considérer comme effet positif ou négatif selon que la charge portée par l'atome « inducteur » est elle-même positive ou négative.

L'effet inductif *I* est positif si

$$\overset{\delta+}{X} \longrightarrow \overset{\delta-}{CR_3} \quad \text{(effet noté } +I\text{)}$$

et il est négatif si

$$\overset{\delta-}{X} \longleftarrow \overset{\delta+}{CR_3} \quad \text{(effet noté } -I\text{)}$$

δ étant la charge excédentaire portée par chacun des atomes concernés. La flèche indique le sens du déplacement de la densité électronique. En fait, l'effet inductif ne se limite pas à une seule liaison et affecte les autres liaisons mais en s'affaiblissant rapidement avec l'éloignement par rapport au point de fixation du substituant.

Il va de soi que l'effet inductif est d'autant plus marqué que la charge créée par le substituant est plus élevée. L'importante attraction des électrons vers les atomes métalloïdes produit un fort effet inductif négatif ($-I$); l'anion oxygène est par contre apte à repousser des électrons et de ce fait donne lieu à un effet inductif positif ($+I$). Les liaisons C—C non saturées se caractérisent par un effet inductif négatif, ce qui correspond à un drainage d'électrons vers la liaison; les radicaux méthyle et *n*-alcoyles présentent un effet positif.

Pour illustrer l'application de ces conceptions, considérons l'influence d'un substituant sur la force de l'acide acétique. L'acide acétique est un acide faiblement dissocié. Introduisons dans le méthyle un substituant, l'atome de chlore. Celui-ci manifestera évidemment un effet inductif négatif et drainera à lui une partie du nuage électronique. La dissociation provoque le détachement d'un proton, et sa libération est d'autant plus difficile que la charge négative concentrée à son point de fixation est plus élevée. Or, si l'atome de chlore attire vers lui les électrons, la charge négative sur le groupe —COOH s'en trouvera réduite et la libération du proton sera plus facile. Donc, l'acide chloracétique doit être plus fortement dissocié que l'acide acétique, et c'est bien ce que l'on observe.

Les fractions de charge δ localisées sur les atomes de la molécule autres que le substituant, et qui s'en trouvent à plus ou moins grande distance sont désignées par une répétition du symbole δ (δδ, δδδ,

etc.) *). On pourra donc représenter la répartition des charges électroniques dans la molécule d'acide monochloracétique à l'aide du schéma suivant:

$$\overset{\delta-}{\mathrm{Cl}} \leftarrow \overset{\delta+}{\mathrm{CH_2}} - \overset{\delta\delta+}{\mathrm{C}} \begin{matrix} \nearrow \mathrm{O}^{\delta\delta\delta+} \\ \searrow \mathrm{O} \end{matrix} \quad + \mathrm{H^+}$$

Pour caractériser l'acidité d'un composé, on utilise le logarithme changé de signe de sa constante de dissociation K_a; en symbolisant par HA un acide, on pourra écrire:

$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$$

$$K_a = \frac{c_{\mathrm{H^+}} \cdot c_{\mathrm{A^-}}}{c_{\mathrm{HA}}}; \qquad -\lg K_a = pK_a.$$

On voit donc que plus l'acide sera fort, plus grande sera la valeur de K_a et plus petite celle de pK_a. Si on dispose auprès du carboxyle un groupe attirant les électrons vers lui, la force de l'acide s'en trouvera accrue. Pour l'acide acétique pK_a vaut 4,75, pour l'acide fluoracétique 2,66, pour l'acide monochloracétique 2,81 et pour l'acide iodhydrique 3,13.

Toutes les considérations ci-dessus concernaient les liaisons σ.

Les effets inductifs provoquent un déplacement de la densité des électrons σ et permettent de prédéterminer qualitativement pour une molécule donnée les régions où on observera une concentration de charges positives et de charges négatives. La « carcasse » électronique des molécules n'est pas absolument rigide et bien que les liaisons σ soient déjà plus ou moins fortement polarisées par les groupes adjacents, leur polarisation peut être perturbée par un champ extérieur ou par l'approche d'un ion étranger. C'est donc un effet supplémentaire que l'on appelle *effet dynamique*. Il se manifeste d'une manière particulièrement nette par une déformation marquée des liaisons carbone — iode qui est plus importante que celle des liaisons carbone — fluor et carbone — chlore.

Les phénomènes deviennent plus compliqués lorsqu'il devient nécessaire de tenir compte de l'influence des électrons π très mobiles. Ainsi, on ne peut représenter l'état de la double liaison du carbonyle ni par deux traits de valence, ni par une formule ionique:

$$\rangle\mathrm{C}=\mathrm{O} \qquad \rangle\overset{+}{\mathrm{C}}-\overset{-}{\mathrm{O}}$$

car ces deux formules ne caractérisent que des états extrêmes de la répartition de la densité électronique. En réalité, le nuage électronique est légèrement déplacé vers l'oxygène, ce que l'on indique au moyen d'une flèche $\rangle\overset{\curvearrowright}{\mathrm{C}=\mathrm{O}}$.

*) La charge positive maximale apparaît sur l'atome de carbone de CH_2, une charge plus faible sur l'atome de carbone de COOH et la charge minimale sur l'atome d'oxygène de OH.

On peut tout aussi bien dire dans ce cas qu'il y a résonance entre les structures extrêmes qui donne lieu à un déplacement du nuage électronique. Un tel déplacement de la densité électronique est appelé *effet mésomère* (C. Ingold). L'effet mésomère modifie l'état de recouvrement des fonctions d'onde, tandis que l'effet inductif n'exerce aucune influence sur cet état. On utilise la lettre M pour symboliser l'effet mésomère et on l'affecte du signe positif ou du signe négatif selon le signe de la charge qui apparaît sur un atome substitué du fait de l'effet M.

Un atome de fluor introduit dans une molécule d'hydrocarbure comportant des électrons π ($CH_2{=}CH{-}CH_3$) à la place d'un atome d'hydrogène provoque un recouvrement de son orbitale $2p$ avec l'orbitale π de l'atome de carbone. Dans le système conjugué une partie de la charge du nuage électronique de l'atome de fluor sera affectée au système électronique commun, et de ce fait l'atome de fluor acquiert une certaine charge positive (les charges correspondantes apparaissant sur les atomes de chlore, de brome ou d'iode seront un peu plus faibles, car les conditions de recouvrement se trouvent alors être moins favorables). L'effet M des halogènes se caractérise donc par un signe positif ($+M$). On obtient un effet $-M$ avec les groupes $=$NR, $\equiv$CR, $\equiv$N. Il est évident qu'il n'y a aucune raison pour que les signes de l'effet M et de l'effet I soient les mêmes et généralement ils sont contraires. Les halogènes provoquent l'apparition d'un effet I négatif et d'un effet M positif. La distribution résultante de la densité électronique dans une molécule dépend de l'interaction de ces deux effets.

Lorsqu'un ion, un proton par exemple, s'approche d'une liaison telle que $>C{=}O$, son champ électrique favorise la structure ionique de ce groupe, car la paire d'électrons π très mobiles est attirée vers le proton et peut finalement participer à l'établissement d'une nouvelle liaison

$$>C{=}O + H^+ \longrightarrow >C^+{-}O^-H^+ \longrightarrow >C^+{-}O{-}H$$

C'est ce qui distingue les électrons π mobiles des électrons σ qui sont localisés dans des sites déterminés de la molécule et ne peuvent donc les quitter. L'effet dynamique que nous venons de décrire est appelé *effet électromère* ou *effet E*. L'approche d'un groupe OH^- entraîne un résultat analogue:

$$HO^- + >C{=}O \longrightarrow HO^- >C^+{-}O \longrightarrow H{-}O{-}\overset{|}{C}{=}O$$

Tous ces effets favorisent les réactions et ne peuvent constituer un obstacle à leur réalisation.

Si les atomes forment des chaînes dans lesquelles les liaisons doubles alternent avec les liaisons simples, l'effet électromère se propage le long de la chaîne, ce qui correspond à un libre déplacement d'électrons π le long de la chaîne (à condition que le système tout entier

se situe dans un seul et même plan ; dans le cas où une partie du système sort de ce plan, la conjugaison est rompue).

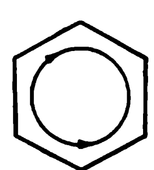
Cependant, si on substitue dans une partie de la chaîne aux atomes initiaux des groupes saturés, l'effet E se trouvera notablement réduit. Il pourrait être partiellement rétabli si la molécule se déforme de telle façon que les nuages d'électrons π puissent à nouveau se recouvrir partiellement.

Grâce aux propriétés spécifiques des orbitales π, à leur disposition dans une direction perpendiculaire à l'axe de liaison (axe passant par les centres des atomes associés) et à leur aptitude au recouvrement des fonctions d'onde d'atomes voisins, les électrons π se réunissent souvent en groupes réalisant ainsi des systèmes intérieurement liés. Nous avons déjà mentionné le type le plus simple de conjugaison d'électrons π. Si dans une molécule de butadiène, deux liaisons concernant les atomes extrêmes 1 et 4 comportent des électrons π:

$$\underset{1}{H_2C}\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}\underset{2}{CH}\overset{\cdots\cdot}{\underset{\sigma}{—}}\underset{3}{CH}\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}\underset{4}{CH_2}$$

les nuages d'électrons π se trouvant à proximité les uns des autres se recouvrent mutuellement et il se forme un système unique d'électrons π conjugués. C'est ce qui est indiqué sur le schéma par la ligne pointillée reliant les atomes 2 et 3. Il est évident que si entre les atomes 1 et 4 on trouve une succession de groupes CH_2, les nuages d'électrons π ne pourront se recouvrir mutuellement.

Lorsque les électrons π forment des systèmes conjugués fermés, comme c'est le cas des molécules de benzène, de naphtalène, d'anthracène, etc., à l'intérieur de ces molécules circulent en cycles fermés des courants électriques. Si on représente une molécule de benzène *) comme un conducteur fermé sur lui-même,



il faudra évidemment tenir compte de ce que la circulation d'un flux d'électrons π dans un sens donné est aussi probable que sa circulation dans le sens contraire, de sorte qu'il est impossible de déceler ce courant. Cependant, en plaçant la molécule dans un champ magnétique, on peut rendre la circulation des électrons plus aisée dans un sens que dans l'autre. Aussi le benzène, mis dans un champ magnétique dirigé perpendiculairement au plan des molécules, manifeste des

(* La délocalisation des électrons π dans le benzène et les hydrocarbures aromatiques fait que les formules usuelles comportant des liaisons doubles perdent toute leur signification. C'est la raison pour laquelle on représente le noyau benzénique soit par un simple hexagone, soit par un hexagone avec un cercle au milieu, soit en réunissant entre eux les symboles des atomes par des lignes pointillées supplémentaires.

propriétés magnétiques anormales, notamment un diamagnétisme accru (London). Différentes données expérimentales témoignent de l'existence de systèmes d'électrons π conjugués dans le benzène et les hydrocarbures aromatiques.

L'existence dans de nombreuses molécules organiques de systèmes complets d'électrons π appartenant à plusieurs atomes confère aux propriétés chimiques et biochimiques de ces corps un caractère particulier. Leur particularité caractéristique est l'aptitude à transmettre les actions exercées en un site de la molécule à d'autres sites. Si un atome appartenant à une grande molécule est soumis à l'action d'un facteur extérieur (par exemple, un ion s'approche de cet atome), les autres atomes de la molécule en seront informés grâce à la présence d'électrons π.

Dans les systèmes biologiques la transmission de l'information concernant les actions de ce type joue un rôle très important et il n'est donc pas étonnant que l'étude de l'état des électrons π fournit le moyen de mieux comprendre le travail mis en jeu par les molécules organiques participant au processus complexes du métabolisme.

2. Etude semi-quantitative du comportement des électrons. Systèmes conjugués

Examinons une variante simplifiée de la méthode L.C.A.O. appliquée à l'étude du comportement des électrons π susceptibles de migrer au sein de la molécule.

Nous commencerons par introduire quelques notions fondamentales qui ont été formulées en vue d'obtenir des expressions quantitatives approchées décrivant l'état électronique d'un atome faisant partie d'une molécule.

L'énergie E (ou niveau énergétique) d'un électron peut s'exprimer très simplement si l'on fait appel à deux grandeurs α et β qui sont les *intégrales coulombienne* et *de résonance*:

$$E = \alpha - y\beta,$$

y étant la racine de l'équation définissant l'énergie. D'habitude, on remplace y par un coefficient positif:

$$k = -y, \quad E = \alpha + k\beta.$$

La grandeur β qui est l'intégrale de résonance représente une mesure du renforcement de la cohésion des atomes dans une molécule, c.-à-d. du renforcement de la stabilité de l'orbite qui est dû à l'existence d'électrons π (aux liaisons π). Les deux intégrales sont négatives, de sorte qu'aux niveaux énergétiques inférieurs correspondent les valeurs positives les plus grandes du coefficient k.

Les valeurs positives de k correspondent aux orbitales liantes et les valeurs négatives aux orbitales antiliantes. Donc, l'énergie des orbitales liantes sera inférieure à la valeur de l'intégrale coulombienne α et celle des orbites antiliantes lui sera supérieure.

Pour niveau d'origine on prend la valeur de l'intégrale coulombienne. La valeur de l'énergie qu'il faut mettre en œuvre pour éloigner à l'infini un électron appartenant à la plus haute orbitale occupée correspond au potentiel d'ionisation; l'énergie d'un niveau correspondant à une orbitale moléculaire (OM) est approximativement égale à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de l'infini sur l'orbitale considérée; donc le potentiel d'ionisation changé de signe représente l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire non occupée représente une mesure de l'affinité électronique.

Connaissant le coefficient k, on arrive à calculer l'énergie des transitions électroniques. Lorsqu'un électron passe d'une orbitale k_1 sur une orbitale k_2, l'énergie d'excitation vaut:

$$\Delta E = (k_2 - k_1)\ \beta.$$

Cette énergie ne dépendant que de β peut donc être exprimée en unités de mesure de β (les valeurs de l'énergie d'une OM dépendent aussi bien de α que de β).

Lorsqu'on procède aux études de la structure électronique de molécules compliquées, on utilise des indices de structure spéciaux. Parmi ces indices de structure on trouve: la charge électronique, l'indice de liaison, l'indice de valence libre (Pauling, Coulson, Pullman).

La notion de charge électronique découle des raisonnements suivants: la probabilité de rencontrer un électron à l'intérieur d'un volume unité donné est proportionnelle à ψ^2: on peut considérer cette quantité comme la « fraction » de la charge d'un électron qui échoit au volume considéré. Si la charge de l'électron est supposée unitaire, il vient:

$$\int \psi^2\, dV = 1\ ;$$

cela signifie qu'en additionnant toutes les « fractions » de la charge dans tous les volumes élémentaires, nous retrouvons la charge totale d'un électron ou, ce qui revient au même, que la probabilité de rencontrer un électron dans tout le volume considéré est égale à l'unité. Mais lorsqu'un électron dépend de deux centres (deux noyaux), la fonction ψ peut être représentée d'une manière approchée par la somme:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2,$$

où C_1 et C_2 sont des coefficients et ψ_1 et ψ_2 des fonctions servant à décrire le comportement de l'électron au voisinage de chacun des deux centres à condition que l'influence du second centre puisse être négligée.

On voit donc que $\int \psi^2 dV$ est proportionnelle à la charge totale et vaut:

$$\int \psi^2\, dV = \int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2\, dV = C_1^2 \int \psi_1^2\, dV + \\ + 2C_1C_2 \int \psi_1\psi_2\, dV + C_2^2 \int \psi_2^2\, dV.$$

Or, l'intégrale $\int \psi_1\psi_2 dV$ est nulle, puisque les fonctions ψ_1 et ψ_2 sont mutuellement orthogonales et les intégrales $\int \psi_1^2 dV$ et $\int \psi_2^2 dV$ sont chacune égales à l'unité. La charge totale se trouve donc divisée en parties égales respectivement à C_1^2 et C_2^2. Les coefficients C_i élevés au carré (C_1^2, C_2^2, . . ., C_i^2) représentent les charges électroniques qui sont les fractions de la charge d'un électron rapportées à un atome donné au sein d'une molécule. Dans le cas de grandes molécules l'égalité à zéro des intégrales telles que $\int \psi_1\psi_2 dV$ ne peut être qu'approximativement vraie, et néanmoins cette approximation rend service dans nombre de cas (méthode de Hückel) et on pourra donc écrire pour une orbitale moléculaire donnée:

$$\psi_i = \sum C_{r_i}\psi_r.$$

C'est la forme générale d'une équation montrant qu'une fonction d'onde peut être représentée comme la somme des orbitales atomiques. On peut donc subdiviser la charge électronique sur une orbitale ψ_i en autant de parties qu'il y a de noyaux atomiques et chacune de ces parties sera égale à $(C_{r_i})^2$, r étant le numéro d'ordre des noyaux atomiques. Cette opération ayant été appliquée à toutes les orbitales, on trouvera la charge électronique totale due aux électrons π:

$$Q = 2\sum_r \sum_i (C_{r_i})^2,$$

chaque orbitale comportant deux électrons; la charge Q due aux électrons π d'un atome r sera alors:

$$Q = \sum_r q_r, \quad q_r = \sum 2\,(C_{r_i})^2.$$

Ce procédé comporte évidemment une grande dose de formalisme, et cependant il permet d'obtenir une représentation de la distribution réelle de la densité électronique des électrons π d'une molécule.

La mise en œuvre de ce procédé de calcul permet de démontrer que dans le benzène, l'éthylène, le butadiène les valeurs de q sont unitaires pour les orbitales moléculaires occupées, tandis que dans les composés hétérocycliques, les charges des nuages d'électrons π sont différentes pour les différents atomes. La connaissance des valeurs des charges électroniques permet de définir les moments dipolaires

des molécules, car ceux-ci représentent la somme du moment dû à la polarisation des liaisons σ et du moment correspondant au mode de répartition des électrons π.

Lorsqu'il s'agit de systèmes conjugués des électrons π, nous ne pouvons attribuer aux divers atomes (noyaux ou ions) un nombre déterminé d'électrons π, puisque ceux-ci sont délocalisés et forment un nuage commun à tous les atomes qui sont liés par l'orbitale π considérée. C'est la raison pour laquelle on est réduit à évaluer des coefficients qui indiquent la part du nuage électronique revenant à chacun des atomes.

Une autre notion très importante est la notion d'*indice de liaison*. Il va de soi que plus la densité électronique est élevée en un point où se trouve une liaison, plus cette liaison est solide. Par contre, lorsque la densité électronique dans l'espace interatomique est nulle, aucune liaison ne peut s'établir (cas d'orbitale antiliante).

On en est amené à admettre qu'il existe une relation entre la contribution électronique à la liaison interatomique donnée et les coefficients C_i et C_k que l'on utilise pour définir, en partant des fonctions d'onde des atomes i et k, la fonction décrivant l'orbitale moléculaire:

$$C_i\psi_i + C_k\psi_k.$$

Plus ces coefficients sont grands, plus l'orbitale moléculaire se distingue des orbitales atomiques. C. Coulson suggéra de caractériser la solidité des liaisons par la notion d'« indice de liaison », qu'il définit comme le produit des coefficients C_i et C_k; lorsqu'une orbitale occupée comporte N électrons, l'indice de liaison se définit par

$$p_{ik} = \sum NC_iC_k.$$

Ces différents procédés, que les physiciens élaborèrent pour caractériser les états électroniques, illustrent fort bien comment les physiciens arrivent à se tirer d'affaire lorsque, ne pouvant plus utiliser la conception si commode d'électrons décrivant à la manière de projectiles des orbites déterminées, ils se trouvèrent en présence de nuages électroniques peu maniables; nous voyons qu'en définitive les procédés élaborés permettent de traiter des problèmes d'intérêt pratique. La densité électronique réelle est exprimée en fractions de la charge électronique et la solidité d'une liaison par la valeur de la contribution électronique à la liaison que l'on définit par calcul du produit des coefficients C_i et C_k.

Bien que ces procédés de calcul soient fort approximatifs, ils permettent d'obtenir des séries de valeurs numériques caractérisant aussi bien les charges électroniques que les liaisons établies, et ceci permet de comparer sur une base quantitative les aptitudes réactionnelles des atomes appartenant à une molécule.

Considérons à titre d'exemple la molécule de butadiène et cherchons à déterminer les indices de liaison des différents atomes de carbone.

On posera que l'indice de liaison σ est égal à l'unité. Numérotons les atomes de carbone de la molécule de butadiène:

$$\underset{1}{CH_2} \equiv \underset{2}{CH} \equiv \underset{3}{CH} \equiv \underset{4}{CH_2}$$

Pour les liaisons π 1—2, les coefficients sont égaux à 0,3717 et 0.6015; l'indice de liaison π (avec deux électrons par liaison) sera alors: $p_{12} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,8942$, et l'indice total tenant compte de la liaison σ sera donc égal à 1,8942. L'indice de liaison 3—4 est le même que celui de 1—2, tandis que l'indice de la liaison 2—3 vaut 1,4473. En utilisant les anciennes notations, on aurait écrit:

$$\underset{1}{CH_2} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH_2}$$

et on se serait contenté d'affirmer que la liaison 2—3 est un peu plus faible que les liaisons 1—2 et 3—4.

Voyons maintenant ce que sont les indices de valence libre. Introduisons cette nouvelle notion en prenant pour exemple la molécule de butadiène. Nous connaissons les indices de liaison de cette molécule; on met d'habitude leurs valeurs numériques en-dessous des liaisons correspondantes:

$$H_2\underset{1}{C} = \underset{2}{C}H \cdots \underset{3}{C}H = \underset{4}{C}H_2$$

$$\quad 1,894 \quad 1,447 \quad 1,894$$

L'atome C_2 est plus fortement lié que l'atome C_1 et on lui attribue donc un indice de valence libre plus petit.

Calculons en effet la somme des indices de liaison de l'atome C_1. Cet atome forme trois liaisons σ (deux avec les atomes H et une avec C_2); puisque par convention l'indice de liaison σ est posé égal à l'unité, la contribution des liaisons σ vaut 3. En outre, il y a une liaison π dont l'indice de liaison est 0,894 (sur le schéma on a indiqué l'indice total de liaison double égal à 1,894). La somme de tous ces indices de liaison pour l'atome C_1 est donc:

$$3 \cdot 1,0 + 0,894 = 3,894 = N_1.$$

Pour l'atome C_2 on trouve:

$$1,0 + 1,0 + 0,894 + 1,0 + 0,447 = 4,341 = N_2.$$

La différence (4,341 — 3,894) montre dans quelle mesure l'atome C_1 est plus faiblement lié que l'atome C_2. Pour pouvoir fixer la valeur maximale de la saturation des liaisons d'un atome de carbone, A. Roberts effectua les calculs pour la molécule de triméthylèneméthane $C(CH_2)_3$, qui renferme trois liaisons σ et trois liaisons π. L'in-

dice de liaison π est égal à $\frac{\sqrt{3}}{3}$; la somme Σp_{ig} des indices de liaison d'un atome de carbone central est égale à

$$\frac{\sqrt{3}}{3}\cdot 3+3=4{,}732=N_{\max}.$$

C'est donc la valeur maximale de la somme des indices de liaison d'un atome de carbone.

Il vient alors tout naturellement à l'esprit de désigner par valence libre d'un atome la différence entre la valeur maximale de la somme des indices de liaison et la valeur calculée dans chaque cas concret :

$$F_r=N_{\max}-N_z;$$

dans le cas de notre exemple, on a :

$$F_1 = F_4 = 4{,}732 - 3{,}894 = 0{,}838;$$
$$F_2 = F_3 = 0{,}391.$$

Les valeurs numériques des indices de valence libre (F_r) sont mises en-dessous de flèches tracées perpendiculairement aux traits de valence :

$$\mathrm{H_2C \overset{1}{=} C \overset{2}{-} C \overset{3}{=} C^{4}H_2}$$

$$\underset{0{,}838}{\downarrow}\quad \underset{0{,}391}{\downarrow}\quad \underset{0{,}391}{\downarrow}\quad \underset{0{,}838}{\downarrow}$$

En général, les atomes se trouvant à l'intérieur d'une molécule se caractérisent par de faibles valeurs de F_r. Les atomes de carbone appartenant à des cycles aromatiques ont des F_r de l'ordre de 0,4; les atomes de carbone situés aux extrémités des molécules ont des F_r atteignant 0,7-0,8, notamment dans la molécule d'éthylène $F_r =$ $= 0{,}73$. Le quinonediméthane possède un indice de valence libre particulièrement important — 0,92;

$$\mathrm{H_2C=}\langle\ \rangle\mathrm{=CH_2}$$

Cette dernière valeur représente la valeur limite pour la molécule (A. Roberts). Les radicaux possèdent naturellement des indices F_r beaucoup plus grands; ainsi, pour le méthyle CH_3 F_r est égal à 1,73.

L'expérience montre qu'un atome faisant partie d'un système conjugué et possédant le plus grand indice de valence libre réalise, lorsqu'il se trouve à côté d'un substituant, une conjugaison maximale avec les électrons π. Cette règle est très commode pour la pratique, car elle permet d'interpréter correctement les propriétés de nombreux dérivés substitués du benzène. Le phénol, par exemple, manifeste sa fonction acide parce que les électrons de l'atome d'oxy-

gène se conjuguent avec les électrons du noyau, ce qui réduit la charge négative portée par l'oxygène. L'ion hydrogène se détache plus facilement d'un groupe OH du phénol que d'un groupe OH d'une molécule d'alcool.

L'accroissement de la fonction acide est d'autant plus marqué que l'indice de valence libre est plus élevé. En effet, la fonction acide du dérivé hydroxyle du naphtalène est plus importante que celle du phénol, car l'indice de valence libre du naphtalène substitué est plus grand. Il est à noter que la substitution en positions α produit un naphtol plus acide que dans le cas où la substitution a lieu auprès d'atomes voisins (naphtol β).

Si on substitue à l'hydrogène d'une molécule de benzène un groupe amine, les électrons seront tout aussi bien attirés vers le noyau de la molécule et le groupe amine se trouvera être porteur d'une charge positive. Il serait donc bien difficile à un proton de se fixer sur un tel groupe amine. Le caractère basique de l'aniline devrait être moins marqué que celui des amines aliphatiques, ce qui est bien connu des chimistes organiciens. Il importe de remarquer que les prévisions qui peuvent être faites par la considération des indices de valence libre ne sont valables que dans les cas où la particule s'approchant de la molécule ne provoque ni une polarisation notable des liaisons ni un réarrangement du système électronique. Ceci explique pourquoi de telles prévisions se confirment particulièrement bien lorsqu'il s'agit de réactions radicalaires. Un radical ne portant pas de charge, son approche ne saurait perturber le système électronique d'une molécule comme le fait un ion. En pratique, chaque fois que l'on se trouve en présence d'un cas difficile, il devient nécessaire d'étudier l'état transitoire correspondant aux différentes voies de déroulement de la réaction et de choisir celui qui possède la plus faible énergie d'activation.

Dans nombre de cas une étude quantomécanique du problème permit d'obtenir des résultats positifs; on a pu étudier ainsi l'effet exercé par l'approchement d'un ion ou d'un radical sur le système électronique d'une molécule. Lorsqu'un noyau benzénique est soumis à l'action de l'ion NO_2^+, on constate, d'une part, une variation de l'intégrale coulombienne et, d'autre part, une variation de l'énergie des électrons π (β = const) qui est proportionnelle à la charge de l'atome de carbone vers lequel se dirige cet ion (Coulson, Longuet-Higgins).

On peut donc utiliser les valeurs de la charge pour juger de l'aptitude réactionnelle. Cependant, si le réactif est neutre, l'intégrale coulombienne ne changera pas, tandis que l'intégrale de résonance (β) ressentira l'influence de la liaison formée. Cette nouvelle liaison saturera la valence de l'atome de carbone concerné et sa contribution aux liaisons assurées par le système d'électrons π diminuera donc. Fukui montra que dans ce cas la variation d'énergie des électrons π, provoquée par la variation de β $\left(\frac{dE_\pi}{d\beta}\right)_\alpha$, dépend de l'indice de valence libre selon une loi linéaire, de sorte que connaissant la valeur

de cet indice (F_r), on peut se faire une idée de l'aptitude réactionnelle des divers atomes d'un cycle.

Dans la méthode des « électrons périphériques » (D. Roberts), on postule que l'électrophile s'attaque en premier lieu aux électrons localisés aux points où la densité électronique est maximale et qui saturent les plus hautes orbitales occupées. Pour pouvoir prédéterminer l'aptitude réactionnelle, il faut donc connaître les niveaux énergétiques (orbitales moléculaires) de la molécule et les densités électroniques correspondantes. D. Roberts cite l'exemple d'une étude de la molécule de butadiène, dans laquelle la densité électronique sur deux orbitales moléculaires est répartie de la manière suivante (*Tableau* 17) : en positions 1 et 4 la densité électronique est maximale sur la plus haute orbitale occupée. Ce sont donc ces ponts-ci de la molécule de butadiène qui seront attaqués par un électrophile.

Tableau 17

Niveaux énergétiques	Numéros des atomes de carbone			
	1	2	3	4
$\alpha+0{,}62\beta$	0,363	0,138	0,138	0,363
$\alpha+1{,}62\beta$	0,138	0,363	0,363	0,136

Si le réactif est nucléophile et cherche donc à gagner un proton, il fera passer une paire d'électrons sur la plus basse orbitale moléculaire libre. Le nucléophile s'attaque en premier lieu aux électrons placés sur l'orbitale moléculaire dont les orbitales atomiques possèdent la valeur la plus grande. Pour la molécule de butadiène la plus basse orbitale libre s'écrit :

$$\psi = 0{,}6015\,\psi_1 - 0{,}3717\,\psi_2 - 0{,}3717\,\psi_3 + 0{,}6015\,\psi_4.$$

On constate que vis-à-vis d'un nucléophile, ce sont encore les atomes 1 et 4 du butadiène qui possèdent la plus grande aptitude réactionnelle.

Voyons maintenant les modes de calcul des molécules renfermant des électrons π. En utilisant une variante simplifiée de la méthode des orbitales moléculaires, les calculs ont pour but de déterminer les coefficients C_i qui permettent, connaissant les fonctions d'onde des atomes, de définir la fonction décrivant le mouvement d'un électron au sein de la molécule : $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots$ Connaissant ces coefficients, on peut déterminer les charges portées par les atomes, l'indice de liaison et (après avoir calculé le déterminant séculaire) calculer les niveaux énergétiques, c.-à-d. les orbitales moléculaires sur lesquelles sont répartis les électrons.

Dans ce qui suit nous nous attacherons à l'étude du comportement des électrons π, qui sont les constituants les plus mobiles du système électronique d'une molécule.

Examinons le mode de calcul des molécules d'éthylène, de butadiène et de benzène, en nous attachant à la détermination des niveaux énergétiques, puisque le problème de la charge et de l'indice de liaison a déjà été examiné ci-dessus.

Pour déterminer les niveaux énergétiques, on choisit les valeurs des coefficients C_i de telle manière que l'énergie du système soit minimale. Le mode de raisonnement est le suivant. L'équation de Schrödinger s'écrit: $H\psi = E\psi$; si on multiplie les deux membres par ψ et si on intègre l'équation dans les limites de l'espace à l'intérieur duquel on observe un changement de variables, on arrive à l'expression suivante de l'énergie du système:

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, dV}{\int \psi^2 \, dV}.$$

Remplaçons maintenant la fonction ψ par une expression approchée que l'on élabore à partir de fonctions atomiques. Ce faisant, nous remplaçons la fonction décrivant l'état de l'électron sur une orbitale moléculaire par une combinaison de fonctions d'onde, chacune caractérisant l'état de l'électron dans un atome donné; cette combinaison linéaire comporte autant de termes qu'il y a d'atomes exerçant une influence sur le comportement de l'électron:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \ldots + C_n\psi_n.$$

Le problème se ramène donc à trouver des valeurs des coefficients C_i telles que l'énergie du système soit rendue minimale. La combinaison linéaire ainsi déterminée est reportée dans l'équation définissant l'énergie dont on calcule les dérivées par rapport aux coefficients; les valeurs nulles de ces dérivées définissent le minimum de l'énergie. C'est cette dernière condition qui permet de trouver les équations dont la solution fournit les valeurs des coefficients C_i. Nous avons déjà traité le problème relatif à la molécule H_2^+, où un seul électron se meut dans le champ d'action de deux noyaux a et b. Nous avons utilisé les notations:

$$H_{aa} = \int \psi_a H \psi_a \, dV, \quad H_{ab} = \int \psi_a H \psi_b \, dV,$$

$$H_{bb} = \int \psi_b H \psi_b \, dV, \quad S_{ab} = \int \psi_a \psi_b \, dV.$$

On peut évidemment remplacer les indices a et b par les indices 1 et 2. On utilise un procédé analogue lorsqu'il s'agit de molécules polyatomiques. Dans le cas le plus simple de la molécule H_2^+, la détermination des valeurs des coefficients se réduit à la solution d'un système d'équations dont le déterminant est nul:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0,$$

dans le cas d'une molécule polyatomique, le déterminant sera de la forme :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-S_{11}E & H_{12}-S_{12}E & \dots & H_{1n}-S_{1n}E \\ H_{21}-S_{21}E & H_{22}-S_{22}E & \dots & H_{2n}-S_{2n}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-S_{n1}E & H_{n2}-S_{n2}E & \dots & H_{nn}-S_{nn}E \end{vmatrix} = 0.$$

On remarquera que dans la première ligne de ce dernier déterminant l'énergie E est multipliée par S_{11} (l'intégrale de recouvrement), tandis que dans le premier déterminant ce facteur ne figure pas. En fait, ce produit doit apparaître dans tous les cas, mais comme toutes les intégrales de recouvrement d'indices identiques sont unitaires, on en a tenu compte en écrivant le premier de ces déterminants.

Les symboles H_{ii} représentent les intégrales coulombiennes qui expriment l'énergie de l'électron dans le champ du noyau i lorsque tous les autres noyaux se trouvent à grande distance du noyau i. H_{ij} représentent les intégrales de résonance (l'énergie de l'électron dans le champ produit par les noyaux i et j à l'approximation d'ordre zéro) ; S_{ij} sont les intégrales de recouvrement qui, dans le cas où les orbitales ont été normées, sont telles que $S_{ii} = S_{jj} = 1$; si $i \neq j$, S_{ij} est nulle pour des fonctions orthogonales.

Pour pouvoir procéder à l'étude de molécules relativement compliquées, il importe de simplifier le déterminant ci-dessus. E. Hückel, qui entreprit des recherches sur les composés organiques, envisagea quelques possibilités de le faire. Toutes les intégrales coulombiennes H_{ii} se rapportant à un système d'atomes de carbone sont posées être égales ; on les désigne par la lettre α. Toutes les intégrales H_{ij} se rapportant à des atomes mutuellement liés et caractérisant l'énergie d'interaction des orbitales atomiques sont également posées être égales ; on les désigne par la lettre β. Si les atomes considérés ne sont pas directement liés (dans la formule structurale de la molécule la liaison entre ces atomes ne peut être représentée), on prend pour nulle l'intégrale de liaison H_{ij}. L'intégrale de recouvrement $S_{ii} = 1$; S_{ij} n'est pas égale à zéro, mais pour simplifier on pourra négliger sa valeur. Cette hypothèse dite d'orthogonalité reste valable si les atomes i et j ne sont pas voisins immédiats dans la molécule et si leurs nuages électroniques ne se recouvrent pas. Appliquant toutes ces simplifications, le déterminant séculaire prend l'aspect suivant :

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta_{12} & \beta_{13} \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \alpha-E & \beta_{23} \dots & \beta_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \alpha-E \end{vmatrix} = 0.$$

Ce déterminant représente le polynôme :

$$(\alpha-E)^n+\alpha\beta(\alpha-E)^{n-1}\ \ldots\ \alpha^n\beta^n=0$$

qui peut avoir n racines réelles ; ces racines peuvent être représentées par les expressions suivantes :

$$\alpha - E_j = -m_j\beta$$

ou bien

$$E_j = \alpha + m_j\beta$$

avec j compris entre $j = 1$ et $j = n$.

Chacune des racines (j) fournit une valeur de l'énergie $E=\alpha+$ $+ m_j\beta$, correspondant à une certaine orbitale moléculaire de l'électron. Lorsque $\beta\leqslant 0$, les racines pour lesquelles m_j sont positifs forment un ensemble d'états énergétiques plus stables (valeurs plus négatives). Si $m_j = 0$, l'énergie de l'orbitale moléculaire est celle de l'orbitale originelle des atomes associés. L'orbitale pour laquelle $m_j = 0$ n'est pas une orbitale liante.

Dans le cas où $m_j < 0$, les valeurs de l'énergie dépassent celles des orbitales isolées et correspondent donc à des orbitales antiliantes.

Connaissant n valeurs de E, on peut écrire n équations :

$$C_1(\alpha-E)+C_2\beta_{12}+\ldots C_n\beta_{1n}=0$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$C_1\beta_{n1}\ \ldots\ldots\ldots\ C_n(\alpha-E)=0.$$

On calculera n rapports des coefficients :

$$\frac{C_2}{C_1},\ \frac{C_3}{C_1}\ \ldots\ \frac{C_n}{C_1}$$

et fixant les conditions de normalisation, on pourra alors trouver les valeurs numériques de tous les n coefficients.

Compte tenu des simplifications adoptées, la condition de normalisation se définit par l'équation

$$C_1^2+C_2^2+C_3^2+\ldots C_n^2=\sum C_r^2=1.$$

La méthode de Hückel comporte plusieurs opérations successives :

1. Formation du déterminant séculaire.
2. Développement du déterminant sous forme d'un polynôme.
3. Détermination des racines de l'« équation caractéristique » ainsi obtenue.
4. Calcul des coefficients.

Considérons à titre d'exemple suffisamment simple le calcul d'une molécule d'éthylène. L'électron qui réalise une liaison π se trouve soumis à l'action du champ produit par deux noyaux identiques. Le déterminant ne comportera donc que deux lignes :

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0.$$

En posant $\frac{\alpha-E}{\beta}=x$, nous pourrons écrire:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2-1=0,$$

$x=\pm 1$ et donc $E_1=\alpha+\beta$ et $E_2=\alpha-\beta$.

Nous obtenons ainsi l'équation d'une orbitale d'énergie $E_1 = \alpha+\beta$, sur laquelle nous pouvons placer deux électrons; cette première orbitale est une orbitale stable ($\beta < 0$); la deuxième orbitale (E_2) est une orbitale antiliante. L'énergie totale de nos deux électrons est égale à $2(\alpha+\beta)$. En faisant le décompte de l'énergie de deux électrons situés sur des orbitales isolées pour lesquelles $\beta=0$ (l'énergie étant alors égale à α), nous trouvons finalement $2\alpha+2\beta-2\alpha=2\beta$.

C'est l'énergie de la liaison π dans la molécule d'éthylène. De l'équation

$$C_1(\alpha-E)+C_2\beta=0$$

nous tirons:

$$C_1\left(\frac{\alpha-E}{\beta}\right)+C_2=0$$

ou bien

$$C_1x+C_2=0.$$

Pour $x=1$ on obtient:

$$C_1+C_2=0.$$

Avec $x=-1$ on définit le niveau inférieur:

$$-C_1+C_2=0, \quad C_1=C_2,$$

mais comme la condition de normalisation est $C_1^2+C_2^2=1$, on obtient:

$$C_1=C_2=\frac{1}{\sqrt{2}} \text{ et } \psi'=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1+\psi_2) \text{ pour } x=-1.$$

Avec $x=1$ nous trouvons: $\psi''=\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1-\psi_2)$. Ces deux fonctions représentent les orbitales moléculaires de la molécule d'éthylène *).

On utilisera les mêmes simplifications pour effectuer le calcul d'une molécule de butadiène dans laquelle les liaisons σ assurent la

*) Les calculs d'approximation peuvent évidemment se faire suivant des procédés différents de celui de Hückel.

rigidité du squelette. Le déterminant correspondant se présente sous la forme suivante:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0.$$

La fonction ψ se compose de quatre orbitales atomiques:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4.$$

En posant $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, nous pourrons écrire:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0.$$

En développant ce déterminant par le calcul des mineurs, on obtient:

$$x^4-3x^2+1=0; \qquad x=\pm\frac{\sqrt{3\pm\sqrt{9-4}}}{2};$$

$$x_1=\pm 1{,}61804; \qquad x_2=\pm 61\,804.$$

Il existe donc des orbitales liantes et antiliantes: $E_1' = \alpha - 0{,}6180\,\beta$, $E_2' = \alpha + 1{,}6180\,\beta$. L'énergie totale est égale à $4\alpha + 4{,}4720\,\beta$. Les quatre électrons sont répartis de la manière suivante: deux sont placés sur l'orbitale $\alpha - 1{,}6180\,\beta$ et deux, sur l'orbitale $\alpha + 0{,}6180\,\beta$.

Selon D. Roberts, pour les systèmes d'atomes de carbone β vaut approximativement 8 kcal/mole.

Nous pouvons constater que les calculs sont assez ardus même dans le cas de molécules simples. Lorsqu'il s'agit de déterminer l'équation d'une molécule dont le système d'électrons π concerne un grand nombre d'atomes, on est obligé de résoudre un système d'équations comportant un grand nombre d'inconnues. Bien qu'actuellement on utilise des ordinateurs pour effectuer les calculs, ce travail reste fort ardu et long. Aussi les chimistes ont-ils recours à des méthodes d'approximation et se contentent souvent de résultats semi-qualitatifs.

Nous examinerons d'une façon sommaire le calcul approché d'une molécule de benzène par la méthode des orbitales moléculaires (Hückel, Coulson). Le calcul tend à déterminer les valeurs des coefficients de la fonction d'onde, notamment de la fonction d'onde d'un électron π:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_6\psi_6.$$

est l'hamiltonien effectif H pour chaque électron π (on ne tient pas compte des électrons σ). On commence par établir six équations séculaires telles que

$$C_1(H_{11}-ES_{11})+C_2(H_{12}-ES_{12})+\ldots+C(H_{16}-ES_{16})=0.$$

Les désignations des intégrales sont les mêmes que ci-dessus:

$$\int \psi_i\psi_j\,d\tau=S_{ij},\quad S_{ii}=S_{jj}=1 \text{ et } \int \psi_i H\psi_j\,d\tau=H_{ij}.$$

On simplifie le problème en négligeant le recouvrement des orbitales, ce qui fait que $S_{12} = S_{21} \ldots = 0$; parmi les intégrales de résonance on ne retiendra que celles qui concernent des atomes voisins et on admettra que toutes les intégrales de résonance retenues sont égales à une même valeur β_{ij}. Dans ces conditions, H_{ij} représente l'énergie que possèderait un électron s'il se trouvait au voisinage d'un noyau donné.

On cherche donc à calculer l'énergie d'une molécule hypothétique dont les électrons π sont fixés dans des positions données. On comparera alors cette énergie avec celle d'une molécule dont les électrons sont complètement délocalisés.

Nous omettrons de présenter ici la solution de l'équation correspondante, car il nous suffit de savoir qu'elle possède six racines. Nous désignerons par E l'énergie d'un électron dans une molécule réelle (à électrons délocalisés); les racines de l'équation sont les suivantes:

$$E_1=E_0+2\beta$$

$$\left.\begin{aligned}E_2&=E_0+\beta\\E_3&=E_0+\beta\end{aligned}\right\}\text{ racine double}$$

$$\left.\begin{aligned}E_4&=E_0-\beta\\E_5&=E_0-\beta\end{aligned}\right\}\text{ racine double}$$

$$E_6=E_0-2\beta$$

L'existence de six racines signifie que les électrons peuvent occuper six niveaux énergétiques. Comme $\beta < 0$, la plus basse orbitale (de plus faible énergie) correspond au niveau $E_0+2\beta$; on peut y placer deux électrons et ce sera une orbitale liante. Nous trouvons ensuite encore deux orbitales liantes identiques $E_0+\beta$, sur chacune desquelles on pourra placer deux électrons. Toutes ces orbitales liantes seront remplies et la molécule de benzène C_6H_6 se caractérisera donc par une bonne stabilité. Le nuage électronique commun à toute la molécule comporte trois orbitales: l'une en forme de deux volumes hexagonaux superposés entre lesquels se trouve le plan du cycle de la molécule, et les deux autres ont une forme qui résulte d'une coupure pratiquée perpendiculairement au plan de deux volumes hexagonaux superposés (fig. 85).

Du fait de la mise en commun d'électrons π tous les atomes de carbone dans le benzène sont dans le même état et possèdent des propriétés identiques. Les niveaux E_4, E_5 et E_6 sont des niveaux antiliants. L'énergie totale des six électrons π vaut:

$$2(E_0 - 2\beta) + 4(E_0 + \beta) = 6E_0 + 8\beta.$$

Au cas où l'électron se trouverait localisé sur une liaison donnée, son énergie serait $E + \beta$, et pour tous les électrons $6E + 6\beta$. La différence entre l'énergie calculée en postulant la délocalisation des électrons ($6E_0 + 8\beta$) et l'énergie d'une structure kekuléenne ($6E - 6\beta$) correspond à l'énergie de délocalisation, soit 2β (valeur observée de l'ordre de 37 kcal/mole).

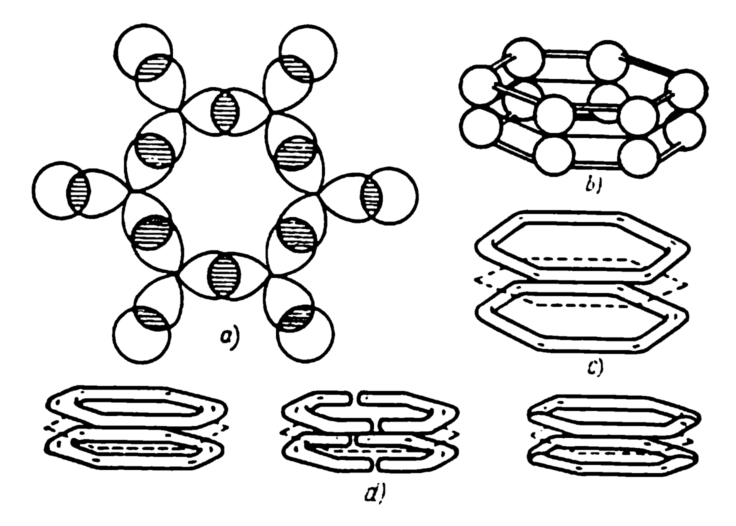


Fig. 85. Structure du benzène (Cartmall et Fauls):
a) recouvrement des orbitales hybrides sp donnant lieu aux liaisons σ; b) recouvrement des orbitales $2p$ des atomes de carbone; c) délocalisation des orbitales π; d) trois orbitales délocalisées

Ce procédé de calcul fournit pour le naphtalène 3,68 β et pour le butadiène, 0,47β.

A la stabilité de la molécule de benzène contribuent également les particularités géométriques de sa structure qui favorisent l'établissement de liaisons σ.

Les orbitales σ du benzène sont disposées de telle façon que les orbitales de l'atome de carbone à hybridation trigonale se recouvrent mutuellement et assurent le recouvrement entre le carbone et l'hydrogène. Les orbitales hybrides de l'atome de carbone font entre elles un angle de 120°; sous cet angle le recouvrement des orbitales trigonales est important, ce qui accroît la stabilité de la molécule.

Dans l'interprétation de la structure de la molécule de benzène par la méthode des doublets électroniques, on admet que dans cette molécule se réalise une superposition de plusieurs structures qui correspondent aux différentes répartitions possibles des liaisons localisées.

Dans la méthode des orbitales moléculaires on ne parle pas de structures. La variante simplifiée de la méthode des orbitales moléculaires ne fournit pas forcément des résultats exacts. Comme on cherche à comparer l'énergie d'une structure kekuléenne à celle d'une structure à électrons délocalisés, on doit calculer d'abord l'énergie de la structure kekuléenne et démontrer ensuite que cette structure est énergétiquement moins favorable qu'une structure délocalisée. Or, le calcul de la structure de Kekulé est un problème très ardu, car il faut tenir compte de ce que l'énergie et la longueur des liaisons dépendent du mode d'hybridation, qu'il existe une énergie d'interaction des différentes liaisons, ainsi que de nombreux autres facteurs. Cependant, comme on dispose de données irréfutables sur l'état délocalisé des électrons et que la molécule de benzène est d'une grande stabilité, l'hypothèse, selon laquelle la délocalisation des électrons correspond à un minimum d'énergie, est fort raisonnable.

La théorie classique de Kekulé de la structure du benzène ne pouvait expliquer l'absence d'isomères parmi les produits formés par substitution à l'hydrogène auprès des différentes liaisons doubles.

Le fait que la densité électronique est uniformisée dans le noyau de la molécule permet d'interpréter correctement toutes les particularités du benzène. Une mise en commun d'électrons π s'observe non seulement dans le benzène, mais aussi dans les molécules de naphtalène, d'anthracène, de pyridine, de pyrimidine, etc.

Ces composés n'apparaissent doués d'une stabilité accrue (énergie de résonance, de stabilisation) que parce qu'on compare l'énergie de leur formation (déterminée par l'effet thermique de leur combustion) avec l'énergie que devraient posséder ces molécules si toutes les liaisons étaient localisées, autrement dit en l'absence d'une conjugaison des électrons π. La valeur de l'énergie de stabilisation est donc une notion que l'on pourrait qualifier de fictive, car elle découle de la comparaison d'une structure réelle et d'une structure à laquelle on pouvait s'attendre en se basant sur la formule erronée de Kekulé. Si l'on utilisait au lieu de la formule de Kekulé une autre formule hypothétique du benzène, correspondant encore moins à la réalité des faits, l'« énergie de résonance » calculée serait encore plus grande.

Chaque fois qu'il s'agit de molécules où le rôle de différents facteurs compliquant la conjugaison des électrons π ne se manifeste pas, on peut utiliser les schémas de la théorie classique de la structure moléculaire. Dans le cas où se manifeste l'effet de facteurs ne figurant pas dans cette théorie (l'influence mutuelle des systèmes électroniques par exemple), la valeur de l'énergie de résonance rend évident l'écart par rapport aux schémas classiques et oblige ainsi de tenir compte de la conjugaison des électrons.

Pour la molécule de benzène l'énergie de résonance représente près de 40 kcal/mole, pour le naphtalène, 75 kcal/mole et pour l'anthracène, 105 kcal/mole. On peut constater que cette énergie par cycle diminue à mesure que le nombre de noyaux cycliques augmente.

3. L'hyperconjugaison

A la faveur de facteurs géométriques convenables, il est possible que se produise un recouvrement des orbitales d'électrons π d'une double liaison par des orbitales d'électrons σ des groupes voisins: c'est le phénomène d'hyperconjugaison. L'hyperconjugaison se manifeste par un accroissement de la stabilité d'une double liaison lorsqu'on introduit les substituants alcoyles. En substituant dans la molécule d'éthylène aux atomes d'hydrogène des méthyles, on obtient des dérivés qui sont plus stables que la molécule initiale, la substitution de deux méthyles ($CH_3CH = CHCH_3$) donnant un effet plus marqué que la substitution d'un seul.

On suppose que cet effet est dû à l'interaction des électrons π d'une double liaison de l'oléfine et des électrons des liaisons C — H. Dewar effectua le calcul du recouvrement d'une orbitale moléculaire des électrons π d'une double liaison par l'orbitale atomique hybride (sp^3) participant à l'établissement de liaisons C — H (ou, dans un cas plus général, de liaisons C — R). Il ressort de ce calcul que le recouvrement entre les liaisons C — R et C = C représente près des 4/5 du recouvrement se produisant entre les liaisons doubles d'une chaîne $= C = C' = C' = C =$. Or, ce recouvrement est fort important, de sorte qu'on ne peut ignorer l'effet d'hyperconjugaison.

4. Les « nœuds chimiques » des molécules organiques

On connaît des cas où à l'inverse de l'hyperconjugaison, deux ou plusieurs systèmes d'électrons π appartenant à une molécule sont séparés les uns des autres par plusieurs liaisons σ et ne peuvent entrer en interaction. Il suffit en effet de placer entre doubles liaisons trois méthyles pour effacer toute trace de conjugaison:

$$CH_2 = CH - (CH_2)_2 - CH = CH_2$$

L'introduction dans les molécules polyatomiques de groupes « isolant » les systèmes d'électrons π provoque la délimitation au sein de la molécule de plusieurs groupes d'atomes intérieurement liés les uns aux autres. La molécule apparaît constituée par une série de « nœuds » doués de propriétés individuelles. Les interactions entre les nœuds sont faibles, mais peuvent se renforcer par modification de la forme de la molécule si certains nœuds se rapprochent les uns des autres. A titre d'exemple on pourrait citer la molécule d'acide adénosinetriphosphorique. Cette molécule se compose de trois parties: l'adénine comportant un système de liaisons π conjuguées, le ribose et trois résidus acide phosphorique :

adénine—ribose—acide phosphorique

Le ribose qui comporte des liaisons π joue le rôle d'isolant. Mais la molécule d'ATP peut se déformer de telle sorte que le système électronique des résidus acide phosphorique

$$\begin{array}{ccccc} OH & & OH & & OH \\ | & & | & & | \\ -P- & O & -P- & O & -P-O \\ \| & & \| & & \| \\ O & & O & & O \end{array}$$

peut influencer les électrons π de l'adénine, ce qui renforce sa réactivité chimique.

Parmi les groupements caractéristiques des molécules organiques on trouve bien des groupes renfermant des atomes reliés par des liaisons σ (les molécules de glucides par exemple), mais les groupements qui manifestent des propriétés bien individualisées, surtout d'importance biologique, sont ceux qui comportent des électrons π conjugués.

L'extraordinaire versatilité chimique des molécules organiques, la diversité de leurs caractères et de leur configuration permettent d'insérer sans difficulté dans toutes sortes de molécules des groupes entiers d'atomes tels que carboxyle, phényle, sulfoxyle, etc. L'étude de l'influence exercée par l'introduction de différents groupes dans une molécule sur la modification de ses propriétés permet d'établir une corrélation entre les propriétés et la nature du groupe inséré. Une des premières recherches concerna la relation entre la couleur des corps et la structure de leurs molécules. On constata d'autre part que certains types de molécules sont doués de pouvoir bactéricide manifeste.

Vis-à-vis de toute une série de microorganismes, le pouvoir bactéricide est lié à l'existence dans les molécules du groupe :

$$NH_2-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-R$$

Le résidu R peut être remplacé par les groupes :

$$-NH_2, \quad -NH-C_5H_4N, \quad -NH-C_3H_2NS$$

$$-NH-C_4H_3N_2, \quad -NH-(C{=}NH)-NH_2$$

ce qui fournit des sulfamides les plus divers : sulfanilamide, sulfapyridine, sulfathiazol, sulfadiazine, sulfaguanidine. L'action bactéricide de ces composés tient en ce que la structure de leurs molécules est semblable à celle de la molécule d'acide para-aminobenzoïque, qui est indispensable pour le fonctionnement normal des cellules bac-

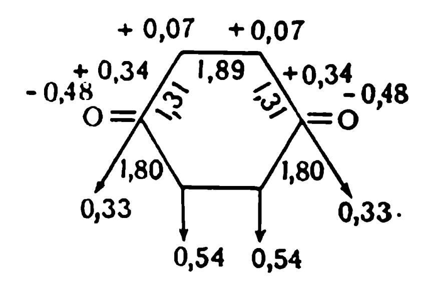
tériennes. La bactérie « se trompe » et assimile un poison au lieu d'un comestible. En diversifiant les groupes que l'on fixe en différents points d'une molécule active, on arrive à « accorder » la molécule avec une espèce déterminée de bactérie. Les mêmes considérations restent valables en ce qui concerne un autre moyen de lutte contre les microorganismes virulents, la pénicilline. Dans ce cas également on peut, tout en maintenant un certain squelette de la molécule, en modifier l'activité, réduire la toxicité, etc., par des substitutions convenablement choisies. Le chimiste qui se consacre à l'élaboration d'un nouveau médicament, colorant, polymère, etc., n'agit pas à l'aveuglette, il bâtit sa molécule de la même façon qu'un ingénieur construit les éléments d'une nouvelle machine.

5. Les diagrammes moléculaires et l'aptitude réactionnelle

Connaissant ce que sont les charges portées par les atomes, les indices de liaison et les indices de valence libre, nous pouvons représenter l'état électronique d'une molécule à l'aide de diagrammes moléculaires.

Un diagramme moléculaire est un schéma de formule structurale sur lequel on indique les indices de liaison, les charges et les indices correspondant aux positions occupées par les atomes.

Nous avons déjà donné le diagramme de la molécule de butadiène. Voici le diagramme de la molécule de benzoquinone (selon Coulson) :



Il est à noter qu'on n'a pas indiqué les indices de valence libre des atomes d'oxygène ; la raison en est que ces atomes possèdent une paire d'électrons non partagée, le calcul de l'indice est alors difficile du fait que cette paire d'électrons ne participant pas aux liaisons, la notion de valence libre manque de précision.

Lorsqu'on a établi un diagramme moléculaire, on peut en tirer des enseignements importants concernant la réactivité chimique de la molécule (Coulson, Roberts, Pullman, Fukui).

Une haute charge négative sur les atomes d'oxygène montre qu'en ces points la molécule pourra s'associer aisément des protons ; on pourra donc soit obtenir une hydroquinone, soit observer l'apparition de liaisons hydrogène.

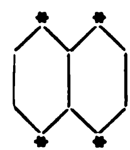
En effet, la quinone se combine à l'hydroquinone pour former la quinhydrone qui comporte deux liaisons hydrogène :

O .... H .... O

O .... H .... O

Connaissant les valeurs des indices de valence libre, on peut prévoir que l'attaque chimique par des radicaux neutres se localisera sur les atomes possédant l'indice le plus élevé.

Les radicaux comportent des électrons célibataires et possèdent donc une valence libre ; mais comme ils ne portent pas de charge électrique excédentaire, ils ne peuvent entrer en réaction avec des atomes possédant, eux aussi, un excès d'affinité. Dans la molécule de naphtalène les atomes marqués d'un astérisque ont le plus grand indice de valence libre (0,452) et ce sont les points les plus actifs de la molécule :



Etant donné une molécule, un cation qui s'en approche s'attaquera aux atomes portant la plus grande charge négative et, au contraire, les atomes portant la plus grande charge positive seront attaqués par les anions.

Connaissant les indices de liaison d'une molécule, on peut se faire une idée du degré de fixité d'une liaison double. Lorsque les électrons π sont répartis uniformément dans toute la molécule, les liaisons doubles ne peuvent être fixes. C'est ce qui se produit, par exemple, dans la molécule de benzène. Cependant, si la répartition de ces électrons n'est pas uniforme, le plus grand indice de liaison caractérise le point de fixation privilégié de la liaison double.

Sur le diagramme de la quinone les liaisons C = O et C = C ont pour indice de liaison 1,80 et 1,89, tandis que l'indice de liaison adjacente C — C n'est que de 1,31. Ces valeurs montrent que les liaisons doubles sont relativement fixes, de sorte que la formule classique de la quinone traduit assez fidèlement la répartition des électrons :

H H
C = C
O = C C = O
C = C
H H

On dispose encore d'un autre mode d'utilisation des valeurs de l'indice de liaison. Il existe une relation entre cet indice et la longueur des liaisons, et on peut donc, connaissant l'indice de liaison, juger de la longueur des liaisons.

Dans la molécule d'éthylène $H_2C=CH_2$, l'indice de liaison total est posé égal à deux (l'indice de liaison σ et l'indice de liaison π mobile sont unitaires). Dans la molécule d'acétylène, pour une liaison triple, l'indice de liaison sera égal à trois; puisqu'on connaît les longueurs des liaisons dans ces molécules, on peut tracer un graphique représentant l'indice de liaison en fonction de leurs longueurs; on obtient une relation pratiquement linéaire (fig. 86).

Une vérification expérimentale démontra qu'à l'aide de ce graphique on pouvait prédéterminer l'indice de liaison connaissant la longueur d'une liaison ou, inversement, prédéterminer la longueur connaissant l'indice de liaison. D'après ce graphique, on trouve que la longueur d'une liaison du benzène devrait être égale à 1,40 Å, la valeur expérimentale étant 1,397 Å.

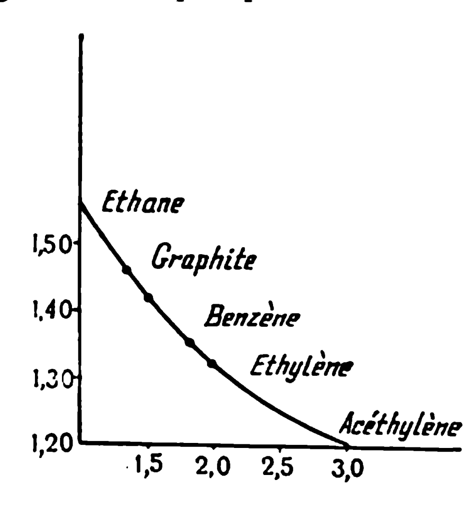


Fig. 86. Relation entre l'indice de liaison et la longueur des liaisons

Les diagrammes moléculaires renfermant les caractéristiques électroniques des diverses parties des molécules rendent de grands services lorsqu'on cherche à préciser les fonctions biologiques de molécules compliquées. La possibilité d'établir ces diagrammes illustre tout l'avantage que l'on peut tirer de l'application conjointe des méthodes de la théorie classique des structures chimiques et des calculs de chimie quantique. Les calculs des niveaux d'énergie, des coefficients C_i, des charges électroniques, de l'indice de liaison ne peuvent être effectués qu'en postulant différentes hypothèses simplificatrices (par exemple, orthogonalité de certaines fonctions d'onde). C'est en ayant recours aux formules structurales de la théorie classique que l'on arrive à se rendre compte de la validité des simplifications adoptées. Ces formules classiques ne rendent pas parfaitement compte des propriétés des systèmes d'électrons π, mais elles fournissent des renseignements importants sur la structure du squelette moléculaire, de la proximité relative des différents groupes d'atomes, de la forme générale de la molécule.

On doit disposer de toutes ces données pour pouvoir décrire correctement l'état électronique d'une molécule. En établissant un diagramme moléculaire, nous nous forgeons un outil permettant de prédéterminer le comportement chimique de la molécule que la théorie classique ne saurait prévoir.

6. Le rôle des substituants dans le comportement réactionnel des atomes d'une molécule substituée

Ce problème est d'importance car on connaît bien l'effet d'orientation exercé par les substituants dans le noyau benzénique. Si nous remplaçons un des atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique par un méthyle, un hydroxyle ou par un halogène, et si ensuite nous introduisons dans la molécule un deuxième groupe substituant, nous obtiendrons de préférence des isomères *ortho* et *para*. Dans le cas où la première substitution était réalisée par un carboxyle, un groupe nitro ou CN, la seconde substitution se fera en position *meta* par rapport à la première. Ainsi, lors de la nitration du phénol (première substitution par OH, seconde par NO_2), on obtient 40 % d'isomères *ortho* et 60 % d'isomères *para* du nitrophénol. Par nitration du chlorobenzène on obtient 26,6 % d'isomères *ortho*, 69,5 % d'isomères *para* et seulement 0,9 % d'isomères *méta*. Cependant, dans la nitration de l'acide benzoïque, on obtient 80,2 % de forme *méta* ce qui revient à dire que l'acide *méta*-nitrobenzoïque est le produit dominant de la réaction. Les substituants tels que les halogènes ou OH orientent vers les positions *ortho* ou *méta*, tandis que les substituants de type carboxyle orientent vers la position *méta*.

Les règles générales que l'on peut déduire de ces observations se résument à ceci : les substituants du premier type, qui orientent vers la position *ortho* ou *para*, activent toutes les positions du noyau, mais d'une manière plus intense les positions *ortho* et *para*. Les substituants du second type qui orientent vers la position *méta* désactivent toutes les positions du noyau, mais plus intensément les positions *ortho* et *para*.

Ces règles ne sont qu'approximatives. En effet, on connaît de nombreux cas où l'effet d'orientation est tellement peu marqué que l'on obtient un mélange d'isomères *ortho*, *para* et *méta*. On a pu relever l'influence du solvant, de facteurs stériques, de propriétés polarisantes du substituant, etc.

L'interprétation théorique des effets orientationnels dans la substitution est difficile à faire. L'hypothèse la plus simple que l'on puisse adopter est que le substituant modifie la densité électronique dans le noyau benzénique différemment selon la position des atomes de carbone, de sorte que les différences d'aptitude réactionnelle vis-à-vis du second substituant sont conditionnées par la répartition de la densité électronique. Si, par exemple, la densité électronique dans la position *ortho* (par rapport au premier substituant) s'est accrue, le second substituant doué de propriétés électrophiles réagira de préférence en position *ortho*.

La mise en œuvre de la méthode R.M.N. permet d'évaluer la répartition de la densité électronique dans les molécules des dérivés benzéniques, sans que l'on réussisse à établir de corrélation entre la densité électronique en un point donné de la molécule et l'activité de ce point vis-à-sis d'un accepteur d'électrons. On suppose que ce

résultat négatif est la conséquence d'un défaut de méthodologie dans l'interprétation de l'aptitude réactionnelle des différents atomes d'une molécule : on ne devrait pas se baser sur l'état fondamental de la molécule. Toute réaction chimique doit être précédée d'une excitation de la molécule, qui franchit alors une barrière de potentiel en consommant une certaine énergie d'activation. Donc, pour prévoir un effet d'orientation, on devrait commencer par étudier les états intermédiaires de la réaction ou tout au moins analyser les structures correspondant approximativement à cet état. Or, cela ne peut que compliquer le problème, étant donné qu'il est beaucoup plus facile d'étudier un état fondamental qu'un état excité. Cependant, dans de nombreux cas la différence entre ces deux états est relativement peu importante, de sorte que l'étude de l'état fondamental assortie de l'effet inductif et de l'effet mésomère permet de rendre compte des origines de l'effet d'orientation dans des cas typiques.

Rappelons que, selon Ingold, l'effet I caractérise le degré de polarisation des liaisons σ et l'effet M témoigne de l'existence d'une conjugaison des électrons π ainsi que d'un déplacement de la densité électronique dans les systèmes hautement mobiles.

Soit un noyau benzénique dans lequel on a introduit un substituant X qui se caractérise par un effet I positif ($+I$). Cela signifie que ce substituant inséré dans le noyau acquiert une charge positive, tandis que les atomes voisins se polarisent : les plus proches voisins acquièrent des charges négatives, les suivants des charges positives, etc., avec une réduction progressive de cet effet de polarisation. Dans les positions *ortho* et *para* on trouvera des atomes électronégatifs et dans la position *méta*, un atome électropositif. Si tout se réduisait à cet effet-là, on devrait s'attendre à ce que le deuxième substituant, au cas où ce serait un cation, réagirait de préférence en positions *para* ou *ortho* où la densité électronique est la plus forte.

Cependant, il est plus fréquent qu'en plus de l'effet I, on se trouve en présence d'un effet M, c.-à-d. en présence d'une conjugaison des systèmes électroniques de X et des électrons π du noyau. Cet effet provoque également une modification de la répartition de la densité électronique, qui se produit dans un sens indépendant du sens de l'effet I. L'effet M peut donc aussi bien renforcer qu'atténuer l'effet I. Le mode de conjugaison est tel que la variation de la densité électronique se manifeste le plus intensément en positions *ortho* et *para*. Supposons que l'effet M soit également positif. Les deux effets s'additionnent et la densité électronique totale augmente dans le noyau de la molécule ; l'aptitude réactionnelle en sera donc renforcée.

Les charges négatives concentrées dans les positions *ortho* et *para* augmentent et vis-à-vis d'un cation ces positions deviennent des sites de réaction privilégiés. C'est ce qui se produit avec les groupes alcoyles.

Supposons maintenant que l'effet I soit négatif. Dans ce cas, on verra apparaître des charges positives en positions *ortho* et *para* et

une charge négative en position *méta*. C'est ce qui se produit en présence de CH_2OH ou de NR_2 *). Si les deux effets, l'effet inductif et l'effet mésomère, sont négatifs, on observera une forte réduction de la densité électronique totale et l'apparition d'une charge négative en position *méta* provoquera une orientation *méta* du second substituant (un cation ou un électrophile). Une association des effets *I* et *M* est caractéristique du carboxyle, de CN ou du groupe nitro.

Un effet *M* positif et un effet *I* négatif sont propres aux halogènes. Un atome de chlore, par exemple, exerce un effet inductif sur les liaisons σ, attire vers lui les électrons et polarise les atomes voisins; on trouvera donc des charges positives en positions *ortho* et *para*; cependant, une puissante conjugaison avec les électrons π du noyau provoquera un déplacement du nuage d'électrons π à l'intérieur du noyau, ce qui fait croître la densité électronique en positions *ortho* et *para*. Bien que cette compensation des charges diminue la densité électronique, les positions *ortho* et *para* conservent des charges négatives, ce qui fait que le chlore oriente le second substituant vers ces positions.

Dans un noyau benzénique on peut remplacer l'hydrogène par un radical:

$$\dot{R} + H{:}\,(C_6H_4X) \longrightarrow R{:}\,(C_6H_4X) + \dot{H}$$

On peut alors se demander de quelle façon un premier substituant provoquant un déplacement de la densité électronique pourrait exercer son pouvoir orientant sur le point de fixation d'un radical introduit, qui est une particule ne possédant aucune charge positive ou négative libre. L'expérience montre qu'indépendamment de la nature du premier substituant, les radicaux se substituent aux atomes d'hydrogène en positions *ortho* ou *para*. Ce résultat peut s'interpréter par la considération qu'une énergie d'activation est fonction de la position où le radical vient s'introduire dans la molécule. Supposons que le premier substituant soit tel qu'il oriente un second substituant vers une position *méta* du noyau benzénique et que ce second substituant soit un radical comportant un électron célibataire. Si le radical attaque le noyau en position *méta*, le premier substituant ne saura participer dans le processus de délocalisation de l'électron célibataire qui apparaît dans le complexe activé et de ce fait l'énergie d'activation sera plus grande que dans le cas d'une attaque en position *ortho* ou *para*; dans ce dernier cas le premier substituant participe à la conjugaison des électrons, ce qui réduit l'énergie de l'état intermédiaire et facilite le déroulement de la réaction. C'est pour cette raison que les radicaux se fixent toujours en position *ortho* ou *para*, même si le premier substituant favorise la position *méta*.

---

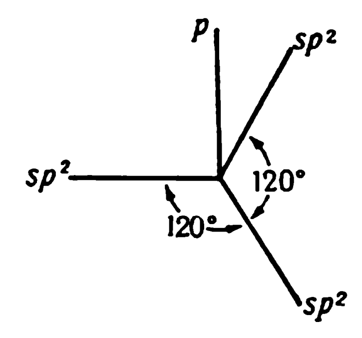
*) Le sens de l'orientation peut être modifié sous l'action du solvant. Dans la nitration de l'aniline en milieu d'acide sulfurique concentré, on obtient jusqu'à 50 % de forme *méta*, bien que le groupe amine oriente en *ortho* et *para*.

La modification du comportement chimique des homologues du benzène (le toluène par exemple) par rapport à celui du benzène lui-même peut s'expliquer par la considération de la conjugaison des électrons. Le substituant méthyle fait augmenter la densité électronique dans le noyau benzénique et de ce fait l'aptitude réactionnelle du toluène dépasse celle du benzène. On peut affirmer également que la basicité du toluène (c.-à-d. son aptitude à fixer un proton) est supérieure à celle du benzène. Nous nous trouvons en présence d'une conjugaison des électrons σ du méthyle avec le système d'électrons π du noyau. Considérons maintenant le cas où dans un système cyclique conjugué on remplace un atome appartenant au cycle. Si on remplace dans le benzène un atome de carbone par un atome d'azote, on obtient de la pyridine, composé hétérocyclique.

Nombre de composés d'importance biologique comportent de nombreux hétérocycles et de ce fait la connaissance de l'état électronique de ces molécules présente un intérêt indubitable. Lorsqu'on introduit un substituant dans une molécule à liaisons conjuguées, la répartition de la densité électronique s'en trouve généralement modifiée.

B. et A. Pullman considèrent deux groupes de substituants. Le premier groupe comporte ceux qui sont susceptibles de fournir un électron au système d'électrons π; ce sont les hétéroatomes qui entrent dans le cycle ou qui établissent avec les atomes du cycle des liaisons doubles. A titre d'exemple on pourrait citer l'atome d'azote de la pyridine. Dans la pyridine les orbitales de l'azote subissent une hybridation trigonale.

Une paire d'électrons $2s$ de l'azote et trois électrons $2p$ forment trois orbitales hybrides sp^2. La paire d'électrons non partagée occupe la quatrième orbitale (p):



Deux orbitales sp^2 sont utilisées pour établir des liaisons avec les atomes de carbone et s'orientent dans le plan du noyau. La troisième orbitale sp^2, qui est également orientée dans le plan du noyau, est occupée par une paire d'électrons et ne participe à aucune liaison.

Il en résulte que l'orbitale p, perpendiculaire au plan du noyau et à celui des orbitales sp^2, ne peut comporter qu'un seul électron

(voir schéma). L'axe de l'orbitale *p* est parallèle aux orbitales des électrons π des atomes de carbone du cycle. C'est l'unique électron de l'orbitale *p* qui participe à la conjugaison d'électrons π. On peut donc dire que dans la pyridine l'atome d'azote n'a mis à la disposition du système qu'un seul électron ou, ce qui revient au même, que tout hétéroatome établissant dans le cycle une liaison double ne fournit au système commun d'électrons π qu'un seul électron de la liaison double.

Dans la molécule de pyrrole, l'atome d'azote n'établit pas de liaisons doubles avec les atomes de carbone:



Dans cette molécule les trois orbitales hybrides sp^2 sont employées à l'établissement de liaisons σ (deux avec les atomes de carbone et une avec l'atome d'hydrogène) qui toutes se trouvent placées dans le plan du cycle. La paire d'électrons non partagée occupe une orbitale *p* parallèle aux orbitales *p* des atomes de carbone et s'intègre au système commun d'électrons π. Nous voyons donc que si l'hétéroatome n'établit que des liaisons simples, sa paire d'électrons non partagée participe à la conjugaison électronique de la molécule.

C'est là qu'on doit rechercher l'explication de la différence de propriétés de la pyridine et du pyrrole. La pyridine manifeste une tendance marquée à fixer un proton et possède donc une basicité notable. Le calcul montre que la mise à la disposition du système d'un seul électron entraîne une modification de la densité électronique telle que l'atome d'azote acquiert une charge négative (cette charge négative excédentaire est égale à la différence entre la charge totale du nuage d'électrons π et la charge d'un électron revenant à l'atome d'azote). La basicité du pyrrole est notablement moins marquée.

Le deuxième groupe de substituants est celui d'atomes qui fournissent deux électrons au système d'électrons π de la molécule, donc d'atomes se comportant comme l'atome d'azote dans le pyrrole. Les atomes d'oxygène cèdent deux électrons aux molécules de furanne et de phénol; les atomes de soufre en font autant dans la molécule de thiophène.

Connaissant le caractère général de la répartition de la densité électronique, on arrive à interpréter correctement les caractères particuliers de certains composés homocycliques bien connus. L'expérience montre que l'hydrogène du phénol peut être aisément détaché, ce qui fait que les phénols manifestent des propriétés faiblement acides. Ce comportement tient à ce que l'atome d'oxygène cédant

deux électrons au système d'électrons π du cycle s'en trouve porteur d'une charge positive excédentaire. Il est alors compréhensible qu'un proton se trouvant au voisinage d'une charge positive soit plus facilement libérable *).

7. Les hétérocycles

On trouve des systèmes de liaisons conjuguées et des électrons π collectivisés non seulement dans les hydrocarbures benzéniques, mais également dans toute une série de composés hétérocycliques.

On trouve une certaine ressemblance entre tous ces composés due à ce que les systèmes d'électrons π jouent un rôle important dans la détermination du comportement chimique des corps. Parmi les caractéristiques générales des composés hétérocycliques, on peut citer : leur stabilité accrue, leur faible aptitude aux réactions d'addition et leur bonne résistance vis-à-vis des oxydants (ils présentent ce qu'on convient d'appeler le *caractère aromatique*).

Au groupe des composés hétérocycliques appartiennent : la pyridine, la pyrimidine, le pyrrole, l'imidazole, le thiophène, le furanne.

En général, lorsque le système d'électrons π conjugués ne concerne qu'un cycle, le remplissage d'une enveloppe stable d'électrons π exige un nombre d'électrons π égal à $4n + 2$, n étant un entier. Lorsque $n = 1$, nous obtenons le sextet d'électrons caractéristique du noyau benzénique, mais pour d'autres molécules n peut avoir des valeurs plus grandes.

Au point de vue de l'électronique des molécules, le terme de caractère aromatique signifie qu'il existe un cycle plan qui renferme six électrons π délocalisés.

Toutes les molécules citées forment des cycles plans. En ce qui concerne le sextet d'électrons π, il peut être obtenu de différentes façons selon le nombre de chaînons de l'hétérocycle. Dans la pyridine, par exemple, le sextet est réalisé grâce au fait qu'en plus de cinq électrons que fournissent les cinq atomes de carbone au système π, un électron est cédé par l'atome d'azote.

La pyridine ressemble beaucoup au benzène. Les calculs effectués par la méthode LCAO sont basés sur une représentation de l'orbitale moléculaire de l'électron π sous forme d'une combinaison linéaire de six orbitales atomiques :

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_6\psi_6.$$

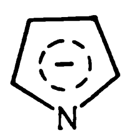
*) On remarquera d'autre part que dans les composés carbonyles, comportant un groupe C=O, l'atome d'oxygène ne cède au système d'électrons conjugués qu'un seul électron. Dans le groupe C=O un électron de l'atome d'oxygène est utilisé pour établir une liaison σ et un autre, une liaison π ; c'est ce dernier électron qui peut prendre part au système conjugué lorsque le groupe C=O fait partie d'une molécule convenable.

Marquons les atomes de la molécule de pyridine par les lettres: α, β, γ:

Le calcul fournit les valeurs suivantes des charges électroniques (q): pour les atomes d'azote $q = 1{,}59$, pour les atomes de carbone α $q = 0{,}83$, pour les atomes de carbone β $q = 0{,}96$ et pour l'atome de carbone γ $q = 0{,}82$.

On doit donc s'attendre à ce que dans les substitutions nucléophiles les vitesses des réactions soient plus élevées en position β qu'en positions α et γ. L'expérience confirme ce résultat.

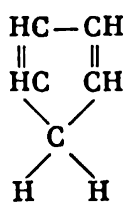
Dans le pyrrole l'atome d'azote fournit deux électrons, car le hétérocycle ne comporte que quatre atomes de carbone; pour former un sextet d'électrons, on doit ajouter deux électrons aux quatre provenant des atomes de carbone. Une situation analogue se retrouve dans le furanne où la paire d'électrons non partagée de l'oxygène participe à la formation du nuage commun d'électrons π. Ces composés hétérocycliques sont moins stables et moins aptes aux réactions que ne l'est le benzène; cette différence de comportement doit être attribuée à une différence dans l'aptitude de ces corps à retenir leurs électrons (c'est donc une différence d'électronégativité). Plus le caractère polaire d'une molécule s'accentue, plus elle possède d'états ioniques, moins elle est stable et plus active chimiquement. Lorsqu'une molécule de pyrrole perd un proton, la charge négative qui reste sur le noyau s'y répartit uniformément et réduit la polarisation, ce qui contribue à conférer de la stabilité à un ion formé. Le pyrrole peut donc former des complexes métalliques dont le rôle est grand dans les phénomènes naturels, puisque des complexes de ce type font partie de l'hémoglobine et de la chlorophylle:



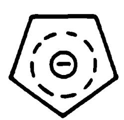
Le caractère aromatique se manifeste d'une manière particulièrement nette dans le thiophène, composé hétérocyclique contenant un atome de soufre, car la formation d'un nuage commun d'électrons π stabilise fortement tout l'édifice moléculaire.

L'apparition d'un sextet d'électrons dans un noyau, conférant à celui-ci les propriétés d'un composé aromatique, peut également se manifester dans les ions formés par des hydrocarbures et des com-

posés hétérocycliques. Le carbone cyclopentadiényle



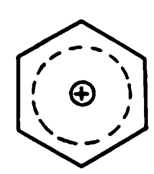
n'est pas un composé aromatique, car il ne possède que quatre électrons qui ne sont pas conjugués le long de tout le cycle. Par réaction avec du potassium métallique on obtient un composé renfermant un anion très stable et doué de propriétés aromatiques. Le potassium



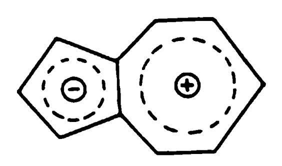
chasse les protons, et les électrons subsistant dans le noyau forment un sextet. Le composé anion-potassium est plus polaire que l'hydrocarbure et on peut donc le considérer comme un composé distinct.

Ce sont précisément les anions cyclopentadiényle qui forment avec les ions fer des composés que l'on appelle *ferrocènes*. Comme on pouvait s'y attendre, les ferrocènes sont des composés aromatiques.

En nous basant sur des considérations de ce genre, nous arrivons à la conclusion qu'un cycle à sept atomes de carbone pourrait acquérir des propriétés aromatiques en perdant un électron, donc en se transformant en cation. On constate en effet que le cation d'un cycle à 7 chaînons, l'ion tropylium:



manifeste le caractère aromatique. Un cas particulièrement intéressant est celui de la combinaison de deux cycles,dont l'un est un cation et l'autre un anion; c'est le cas de l'azulène répondant au schéma structural:



et comportant un cycle à 7 chaînons (cation) et un cycle à cinq chaînons (anion). On pourrait à la rigueur considérer ce composé comme un « sel » d'hydrocarbures cycliques.

8. Le comportement donneur-accepteur des molécules organiques

Lorsqu'on étudie les réactions d'oxydation-réduction et qu'on veut savoir quel ion ou quelle molécule cède un électron et quelle particule le gagne, on a recours aux tableaux des potentiels d'oxydo-réduction.

Considérons le cas d'une réaction entre le chlorure de cobalt et l'hydrogène : $CoCl_3 + H_2$. Une valeur élevée du potentiel du système Co^{3+}/Co^{2+} signifie qu'une électrode au platine immergée dans une solution équimoléculaire de $CoCl_3$ et de $CoCl_2$ y acquiert une charge positive par rapport à une électrode à hydrogène. Si l'on réunit ces deux électrodes par un circuit extérieur, on pourra constater que l'électrode immergée dans la solution de sels de cobalt attire vers lui les électrons appartenant à l'hydrogène, ce qui produit les réactions

$$H \longrightarrow \bar{e} + H^+$$

$$Co^{3+} + \bar{e} \longrightarrow Co^{2+}$$

$$2CoCl_3 + H_2 = 2HCl + 2CoCl_2$$

Peut-on utiliser des considérations analogues lorsqu'il s'agit de molécules organiques? Les différentes molécules organiques se distinguent les unes des autres par leur aptitude à retenir leurs électrons et, lorsque ces molécules réagissent entre elles, les électrons doivent passer des molécules-donneurs à des molécules-accepteurs.

Cependant l'état d'équilibre entre la forme oxydée et la forme réduite des composés organiques ne s'établit que très lentement ou ne s'établit pas du tout.

On connaît d'autre part de nombreux composés dont la structure est telle que lors de leur formation une des molécules réagissantes cède des électrons et une autre molécule les gagne : la première se comporte donc comme un donneur d'électrons et la seconde comme un accepteur d'électrons.

Pour pouvoir analyser les réactions s'accompagnant d'un transfert d'électrons, il importe de connaître les énergies des niveaux entre lesquels s'effectue le transfert. L'énergie du plus haut niveau occupé est directement liée à la valeur du potentiel d'ionisation. On dispose de données relatives à l'anthracène, à la naphtalène, au benzène, au phénol, à la pyridine qui témoignent de ce qu'entre le potentiel d'ionisation et l'énergie de la plus haute orbitale il existe une relation linéaire. En coordonnées potentiel-énergie, cette relation s'exprime par une droite passant par des points correspondant à des corps appartenant à un type donné de composés *).

---

*) Lorsqu'on examine les systèmes électroniques des composés organiques, on est en droit de se demander à quels électrons se rapporte le potentiel d'ionisation : aux électrons π d'un système commun ou aux électrons d'une paire non partagée. Cette question n'est pas encore tranchée, mais on remarquera que les potentiels d'ionisation se rapportant à ces deux systèmes d'électrons ne diffèrent

On sait que l'affinité électronique dépend de la valeur de l'énergie de la plus basse orbitale libre. Lors de l'interaction de molécules pour lesquelles le plus haut niveau énergétique occupé de l'une d'elles se trouve au-dessus du plus haut niveau libre de l'autre, un transfert d'électrons est donc possible. Il en résulte que connaissant les énergies de ces niveaux, on est à même de porter un jugement sur les propriétés de donneur ou d'accepteur d'électrons d'une molécule.

En outre, la connaissance des caractéristiques de donneur ou d'accepteur d'électrons des molécules est fort importante pour analyser la composition et la structure des produits intermédiaires et du complexe activé apparaissant au cours de la réaction. La structure du complexe activé détermine la structure des molécules produites. Donc, la détermination du comportement donneur-accepteur des molécules peut servir à prédéterminer le sens de déroulement d'une réaction donnée.

B. et A. Pullman réussirent à calculer selon une méthode d'approximation les niveaux énergétiques de 300 molécules environ, ce qui présente un intérêt considérable.

Un système de niveaux énergétiques peut être représenté sous forme d'une somme d'intégrales coulombienne (α) et de résonance (β) :

$$E = \alpha + k\beta,$$

le coefficient $k > 0$ pour les orbitales liantes et $k < 0$ pour les orbitales antiliantes. Appliquant la méthode L.C.A.O., on peut déterminer les niveaux énergétiques (valeurs de k) pour un certain nombre de composés et déterminer les composés dont les molécules se comportent comme donneurs et celles qui fonctionnent comme accepteurs d'électrons dans les réactions données.

9. Les complexes moléculaires

Lors de l'interaction des molécules il se forme souvent des complexes moléculaires instables dans lesquels le déplacement de la densité électronique du donneur vers l'accepteur est plus faible que lorsque la réaction donne lieu à la formation de véritables composés chimiques. On pourrait représenter la formation de ces complexes par le schéma :

$$D_{\text{donneur}} \rightarrow A_{\text{accepteur}}$$

Le rôle de donneur pourrait être assumé par des noyaux aromatiques, qui peuvent participer à la formation de complexes grâce à leurs électrons π, par différentes autres molécules comportant des systèmes d'électrons π, ainsi que par les alcools, les bases azotées et par d'autres particules comportant des paires d'électrons non partagées.

---

que fort peu. On dispose de données factuelles précises pour certains composés. Le potentiel d'ionisatison du carbonyle CO faisant partie de petites molécules est déterminé par la paire d'électrons non partagée.

En qualité d'accepteur on citera le dioxyde de soufre, les halogènes, le dioxyde d'azote, les halogénures métalliques, les composés nitrés, le tétracyanure d'éthylène, l'oxygène moléculaire, etc.

Un représentant typique de tels complexes est le complexe benzène-iode $C_6H_6^+I_2^-$. A l'établissement de la liaison participent l'orbitale moléculaire π de la molécule de benzène portant une charge positive et l'orbitale moléculaire de la molécule d'iode portant une charge négative.

Ces complexes, appelés couramment des complexes à transfert de charge, ont été décrits par Mulliken en faisant usage d'une fonction d'onde tenant compte de deux états: un état correspondant à un transfert complet de charge (D^+A^-), qui en fait n'intervient que pour une faible part, et l'état dans lequel la nouvelle structure (D, A) est formellement dénuée de liaisons:

$$\psi \approx a\psi_0(D,\ A) + b\psi_1(D^+A^-)$$

Le complexe benzène-iode possède une structure pouvant être caractérisée par un des schémas:

Des composés analogues peuvent être formés par combinaison d'ions. Par exemple, le complexe formé par un ion iode avec l'iodure de méthylpyridine possède la structure suivante:

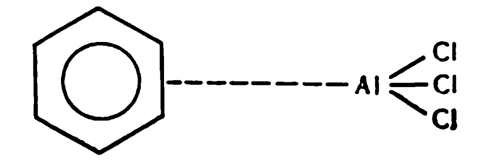
On connaît un grand nombre de complexes à transfert de charge, aussi font-ils l'objet de recherches intensives. Il est digne d'intérêt qu'en milieu acide les hydrocarbures aromatiques comportant plusieurs cycles se transforment en cations sous l'action de l'oxygène, ce dernier jouant le rôle d'accepteur d'électrons:

$$ArH + O_2 \rightleftarrows [ArH^+ - O_2^-]$$

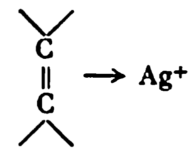
(Ar étant un hydrocarbure polycyclique tel le pyrilène).

Les complexes à liaison par électrons π sont également dignes d'intérêt. Ces corps composés apparaissent du fait de l'interaction du système d'électrons d'une molécule avec un atome ou une autre molécule possédant une orbitale non saturée (Dewar). On obtient, par exemple, un complexe π par interaction d'électrons π d'un noyau

benzénique avec le système électronique du chlorure d'aluminium. Le chlorure d'aluminium dispose d'une orbitale électronique libre:



On obtient également un complexe π par interaction d'un cation avec les électrons π d'une liaison oléfinique. On admet que le cation halogène se fixe sur la liaison double après avoir formé un complexe π intermédiaire. On obtient un complexe de même type par réaction entre un ion métallique (argent par exemple) et une oléfine:



Dans ce cas la double liaison se comporte comme un donneur d'électrons (Dewar). A la formation du complexe entre l'éthylène et l'argent participent l'orbitale π de l'éthylène, qui se recouvre avec l'orbitale libre 5s de l'argent, ainsi que l'orbitale $4d_{xz}$ de l'argent (orbitale saturée) recouvrant l'orbitale excitée des électrons π de l'éthylène (orbitale antiliante).

L'interaction des systèmes électroniques des molécules organiques avec des atomes métalliques s'observe également dans les molécules de composés appelés composés sandwich (fig. 87).

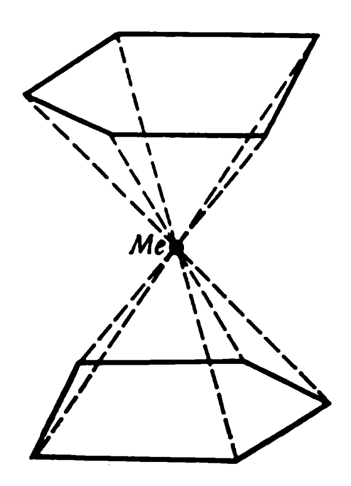


Fig. 87. Structure sandwich d'un métallocène

Le premier composé sandwich à être étudié fut un ferrocène, le dicyclopentadiényle de fer. Sa molécule est formée de deux cycles pentagonaux superposés et parallèles entre lesquels se loge l'atome de fer. Par la suite on a obtenu et étudié des composés analogues de chrome, de vanadium, de manganèse, de nickel, de ruthénium, de cobalt. Il apparaît que l'on peut préparer des composés sandwich avec d'autres composés cycliques, comportant un nombre d'atomes dans le cycle égal à 4, 6, 7 ou 8.

La structure électronique de ces composés que l'on appelle aujourd'hui *métallocènes* (A. Nesméïanov) dépend de l'espèce de l'atome métallique.

Dans le ferrocène le transfert d'électrons du métal aux cycles est peu apparent; le ferrocène se comporte plutôt comme une molécule covalente. Dans le nickélocène (selon les résultats d'une étude

de la résonance magnétique protonique) l'atome de nickel porte déjà une charge positive notable égale à 1,4 fois la charge de l'électron; on peut donc affirmer que dans ce composé un transfert de charge a effectivement eu lieu. Une étude par la méthode LCAO montra que dans la molécule de ferrocène les orbitales $4s$ et $3d$ de l'atome de fer se combinent avec les trois orbitales π de chacun de deux cycles en donnant six orbitales liantes distinctes dont trois sont doubles. Sur les neuf orbitales de la molécule de ferrocène sont répartis 18 électrons (électrons $3d^6 4s^2$ du fer et cinq électrons appartenant à chacun des cycles).

Le ferrocène est un corps diamagnétique; si l'on remplace le fer par le cobalt, le système comportera un électron de plus qui sera obligé de se placer sur une orbitale antiliante. Ce composé manifeste alors des propriétés paramagnétiques.

Les recherches entreprises permirent de découvrir chez les métallocènes un grand nombre de particularités individuelles et de procéder à une classification des nombreux composés qui en sont des dérivés.

Les recherches physico-chimiques sur le ferrocène et les autres métallocènes contribuèrent à étendre le champ de nos connaissances sur la liaison chimique dans les complexes.

CHIMIE DU COSMOS

La contemplation du ciel nocturne nous fait venir à l'esprit des pensées que nous avons l'habitude de qualifier de profondes: éternité, espaces infinis, ténèbres et froid éternels des profondeurs du cosmos. Mais il ne vient à l'idée de personne de penser aux problèmes chimiques que pose le cosmos. Et cependant, le cosmos devrait frapper l'imagination d'un chimiste tout autant que celle d'un astronome. On y trouve en effet une variété infinie de conditions ambiantes: d'une part un vide extrême et d'autre part des pressions inimaginables, des températures voisines du zéro absolu et des températures atteignant des dizaines de millions de degrés, des flux corpusculaires puissants, des champs électriques et magnétiques d'une intensité formidable. Tous ces facteurs favorisent l'apparition de nouvelles formes d'existence de la matière et de processus extraordinaires, que l'on ne saurait toujours reproduire dans les conditions terrestres.

L'étude des transformations chimiques et physico-chimiques se produisant dans les étendues du cosmos permet de formuler certaines considerations concernant la composition et l'évolution des systèmes planétaires et stellaires.

Ce n'est que progressivement que l'on réussit à mettre au point les procédés de recherches convenables. Auguste Conte était persuadé que l'homme ne pourra jamais rien apprendre sur la composition des étoiles. Cependant, l'affirmation selon laquelle une très grande distance de séparation s'oppose à l'étude d'un objet éloigné n'est valable que dans le cas où cet objet ne modifie aucunement l'espace situé entre l'objet et l'observateur. Ce sont les rayonnements émis par les étoiles qui constituèrent le fil d'Ariadne qui permit aux physiciens et aux chimistes de s'attaquer à l'étude de processus se produisant à des millions et des millions de kilomètres d'eux. Il importe de bien se rendre compte de ce que des conceptions valables d'astrophysique et d'astronomie ne pouvaient apparaître qu'à la suite de la découverte des lois régissant la physique et la chimie « terrestres » et en étant certains que ces mêmes lois restent valables dans le cosmos.

En fait, on ne pouvait avoir aucune certitude que la science terrestre s'avérerait tellement générale. La généralisation des cas particuliers étudiés, c.-à-d. leur extrapolation ne prit une extension énorme que lorsque les physiciens et les chimistes appliquèrent les connaissances acquises à l'étude du cosmos. La validité de la mécanique de Newton dut être confirmée par les calculs d'astronomie et de même la chimie qui étudiait les atomes et les molécules terrestres devait démontrer que ses lois sont applicables au comportement des atomes et des molécules dans le cosmos. La mécanique qui rendit des services notoires à l'astronomie et qui en constitua le fondement fut la première science terrestre qui trouva des applications extra-terrestres.

L'étude de la chimie du cosmos ne commença que beaucoup plus tard et cependant la vaste masse d'information déjà acquise témoigne de ce que nos lois de la physique et de la chimie restent valables dans toutes les parties de l'Univers qui sont accessibles à l'investigation.

C'est là la généralisation scientifique la plus grandiose qui pouvait être réalisée par simple extrapolation des connaissances acquises par l'humanité qui, consciente de la validité de ses lois scientifiques dans les espaces interstellaires déjà explorés, peut contempler maintenant le ciel avec un sentiment tout neuf, qui peut lui inspirer des pensées pouvant être dorénavant qualifiées de profondes.

Dans le ciel nous distinguons des corps célestes de grandes dimensions se trouvant relativement près de nous. L'œil armé d'un télescope peut distinguer un nombre considérable de corps célestes, qui tous ont des dimensions énormes non seulement devant l'atome, mais aussi devant l'homme. Les dimensions du corps humain se situent à peu près à mi-chemin entre les dimensions de l'atome et celles d'une étoile. Que peut-on trouver dans l'espace interstellaire? Sommes-nous autorisés à affirmer que cet espace est absolument vide? Les données factuelles qui furent obtenues par les procédés les plus divers attestent que dans l'espace interstellaire se trouve une matière diffuse, c.-à-d. de la matière formant un gaz extrêmement raréfié. Comparé au vide interstellaire, le vide pouvant être artificiellement produit dans nos laboratoires apparaît comme une réalisation technique des plus modestes. Dans l'espace cosmique on ne trouverait qu'un ou deux atomes par centimètre cube, tandis que le vide réalisable dans nos appareils correspond à la présence de 500 000 atomes ou molécules par centimètre cube environ.

Il est bien difficile de déceler l'existence du gaz interstellaire. Ce n'est qu'en 1905 que Hartmann, en analysant différents indices, dont aucun ne pouvait être considéré comme une preuve directe, put cependant conclure que ce gaz existait. On constata qu'une des raies du spectre d'émission des étoiles de la constellation Orion était d'une netteté déconcertante. Ce n'est que 19 ans plus tard que l'on put démontrer que cette raie était émise non pas par une étoile, mais par les atomes de calcium dispersés dans l'espace compris entre l'ob-

servateur et l'étoile visée. On trouva également dans l'espace interstellaire de la poussière cosmique, qui, en certaines régions de la galaxie, s'accumule en amas énormes formant des nébuleuses. Il est probable que cette poussière cosmique est constituée de particules de méthane, d'ammoniac ou d'eau cristallisés, recouvertes en surface par des ions ou des molécules de divers composés. La densité moyenne de la poussière interstellaire n'est que de 10^{-26} g/cm^3.

Selon la théorie cosmogonique de J. Schmidt, la matière interstellaire joua un rôle décisif dans la formation de notre système de planètes. C'est au sein du nuage de gaz et de poussière entourant le Soleil et existant initialement à très basses températures (—253 °C environ) que se formèrent des centres de condensation à partir desquels se développèrent les planètes. L'augmentation de densité et les processus radioactifs provoquèrent un échauffement progressif de la matière *).

Il est hors de doute que les processus intenses qui se déroulent au sein des étoiles au début de leur cycle d'évolution (les novae) s'accompagnent de l'expulsion dans l'espace environnant d'énormes masses de matière. Cependant, le processus de formation des étoiles est encore loin d'être élucidé quant au mode de consommation de la matière interstellaire. Le processus n'est pas sans rappeler un équilibre chimique, à la différence que la taille des récipients où se produit la réaction est mesurée non en centimètres, mais en années-lumière. On peut donc admettre que la composition de la matière interstellaire doit être peu différente de celle des étoiles. Cependant, la répartition quantitative des éléments dans les différentes parties de l'Univers est loin d'être uniforme.

En 1939, le Soviétique Schein démontra que dans certaines étoiles la proportion des différents isotopes du carbone est foncièrement différente de celle que l'on observe sur Terre, ce qui permit de conclure que l'état initial des constituants de la matière à partir desquels se formèrent les atomes constituant les étoiles était donc différent.

Il importe de bien comprendre que les conditions régnant sur le Soleil ou sur les étoiles sont tellement différentes de celles que l'on peut réaliser dans les laboratoires terrestres que parfois les indications relevées dans les spectres d'émission des étoiles ne pouvaient être aussitôt identifiées, car il était difficile de rattacher à un élément connu ses caractéristiques spectrales métamorphosées. On découvrit dans les nébulosités un gaz mystérieux que l'on baptisa de nébulium; or, en fait, les raies spectrales du nébulium ne sont que les raies de l'oxygène et de l'azote. Dans les conditions prévalant dans la couronne solaire, le spectre d'émission des atomes de fer et de nickel est tellement spécifique qu'on l'attribua tout d'abord à un élément inconnu, le coronium, et cette hypothèse ne s'écroula qu'en 1941.

*) Par la suite s'instaura un nouvel abaissement de la température dû à une dispersion de l'énergie thermique. On estime qu'il y a 2-3 milliards d'années, la température à la surface de la Terre ne dépassait pas 100 °C.

L'élément le plus répandu dans le cosmos est l'hydrogène *). Il est le constituant principal de notre Soleil et de nombreuses étoiles. Les étoiles comportent de 35 à 90 % en volume d'hydrogène. Dans l'espace interstellaire l'hydrogène représente près de 90 % de la matière dispersée, il en revient 9 % à l'hélium et 1 % environ à l'oxygène, l'azote, le carbone et le néon; tous les autres éléments ne s'y trouvent qu'en quantités se chiffrant en dixièmes de p. cent.

Le Soleil est composé pour 75 % en hydrogène, pour 24 % en hélium et pour 1 % seulement de tous les autres éléments. Dans le spectre solaire on distingue nettement les raies caractéristiques de l'hydrogène, de l'hélium, du strontium, du calcium, du fer.

Les atmosphères des grandes planètes renferment, en plus de l'hydrogène, d'importantes quantités de méthane et d'ammoniac. L'analyse des spectres d'émission des étoiles, des atmosphères gazeuses et des queues de comètes démontre la présence de molécules diatomiques de carbone C_2, d'oxyde de carbone, de radicaux —C≡, ≡CH, —OH, —H, d'oxydes de métaux lourds (titane, zirconium, etc.).

Les résultats des études de la surface lunaire, ainsi que ceux obtenus à l'aide de l'appareil automatique soviétique qui s'est posé sur la surface de Vénus, constituent la base de la chimie cosmique expérimentale. Il a été établi que l'atmosphère de Vénus est constituée pour l'essentiel par du gaz carbonique, qui de l'avis de A. Vinogradov, provient de la décomposition de carbonates, ainsi que par de faibles quantités d'azote. La surface lunaire est composée de roches de type basaltique dont l'étude est actuellement en cours.

Les comètes constituent une source importante de la matière dispersée dans l'espace cosmique. A mesure qu'elles se rapprochent du Soleil, elles se trouvent soumises à une irradiation et à un échauffement accrus; les masses solides, les « glaces » des comètes, fondent, s'évaporent et se dispersent. Ces processus s'accompagnent de véritables explosions qui contribuent également à la dispersion de la matière.

A. Oparine suggéra une hypothèse intéressante au sujet de l'origine des hydrocarbures qui constituèrent le matériau de base pour former les corps indispensables au développement de la Vie sur Terre. Les comètes comportent souvent des masses énormes d'hydrocarbures, aussi peuvent-elles être des fournisseurs de composés organiques tellement importants, qu'elles concurrencent à ce point de vue toutes les sources terrestres d'hydrocarbures (par exemple, les réactions entre l'eau et les carbures incandescents).

V. Fessenkov estime, lui, que sans l'assistance des comètes, le développement de la Vie sur Terre aurait été retardé de plusieurs

*) Pendant la première période d'évolution de la Terre, son atmosphère avait une composition différente de celle d'aujourd'hui et renfermait de grandes quantités d'hydrogène. Par la suite l'hydrogène, élément léger, se dispersa dans l'espace cosmique et le développement de la végétation terrestre enrichit l'atmosphère en oxygène.

milliards d'années et actuellement la Vie n'y serait représentée que par ses formes les plus primitives.

La matière des corps cosmiques peut s'y trouver dans des états fort différents de ceux qui sont usuels sur Terre et l'universalité du système périodique de Mendéléev n'exclut nullement que l'étude de la composition des étoiles ne nous réserve des surprises d'ordre chimique.

Une de ces surprises fut la découverte des « nains blancs ». On appelle ainsi les étoiles dont les dimensions sont des centaines de fois inférieures à celles du Soleil, mais dont la densité est extrêmement élevée, de l'ordre de centaines de kilogrammes par centimètre cube.

Un des nains blancs connus est le satellite de Sirius. Sur un nain blanc, un verre d'eau, par exemple, pèserait de 20 à 30 tonnes. Bien que d'une densité énorme, les nains blancs sont des étoiles gazeuses. Les atomes de ce gaz dégénéré sont dépourvus d'électrons; les carapaces électroniques ayant été dispersées, une pression énorme comprime les noyaux atomiques. Le diamètre d'un atome, carapace électronique comprise, est de l'ordre de 10^{-8} cm. Le diamètre du noyau n'est que de l'ordre de 10^{-12} cm. Le diamètre du noyau est donc pris de 10 000 fois plus petit que le diamètre d'un atome et puisque le volume est proportionnel au cube du rayon, on se rend compte de l'énorme densification pouvant résulter d'une compression d'atomes entièrement ou partiellement dépourvus de carapaces électroniques. L'Univers est extrêmement dynamique. A travers l'espace rempli d'un gaz raréfié et froid, de particules de poussières et de fragments d'astéroïdes, de comètes, se meuvent les masses énormes d'étoiles portées à des températures de plusieurs millions de degrés, qui éjectent constamment des flux d'atomes, de protons et d'électrons.

Quelle est donc l'origine de ces contrastes, quelle est la source d'énergie maintenant pendant des milliards d'années la matière stellaire dans cet état d'intense activité? Toute tentative d'expliquer la température élevée des étoiles (ainsi que de notre Soleil) par les notions de la chimie usuelle est vouée à l'échec. Il n'existe aucune réaction chimique dont l'effet thermique soit suffisant pour produire de l'énergie à l'échelle stellaire. Les calculs montrent que le dégagement effectif d'énergie est plusieurs millions de fois supérieur à celui qui pourrait être obtenu en admettant que la source d'énergie serait une réaction du type combustion.

Ce n'est qu'au cours des dernières décennies que la physique apprit à connaître des transformations de matière s'accompagnant d'une élévation d'énergie de l'ordre de celle qui caractérise les processus se produisant au sein des étoiles. Ce sont des réactions nucléaires. Les transformations des noyaux sont souvent liées à des variations de masse telles que la masse des noyaux produits est inférieure à la somme des masses des noyaux initiaux. D'après la loi découverte par Einstein, la variation de masse m d'un système se traduit par une variation de son énergie égale à mc^2, c étant la

vitesse de la lumière. Il en résulte que si la masse des noyaux réagissant diminue de 1 g, le système dégage une énergie égale à $9 \cdot 10^{20}$ ergs. Ce sont donc les corps qui participent aux réactions nucléaires dégageant ces grandes quantités d'énergie qui jouent le rôle de combustible stellaire, capable de maintenir le régime thermique à des températures élevées malgré l'importante dissipation d'énergie par rayonnement dans l'espace froid environnant.

A la différence des réactions chimiques élémentaires, les réactions nucléaires donnent lieu à des transformations d'éléments. La composition de la matière stellaire change donc continuellement. Dans ce four surchauffé cuisent de nouveaux atomes et il est du plus haut intérêt d'établir quelles sont les principales réactions de l'énergétique et de la chimie cosmiques.

Le processus le plus simple de transmutation des noyaux est la réaction d'interaction de deux protons, qui se produit à une température d'environ 10 millions de degrés. Dans les conditions usuelles, du fait de l'existence de puissantes forces répulsives entre leurs charges de même signe, les protons ne peuvent se rapprocher les uns des autres. A la température indiquée ci-dessus, l'énergie d'agitation thermique devient suffisante pour surmonter la barrière créée par les forces répulsives et les protons réagissent selon l'équation

$$^{1}H + {}^{1}H = {}^{2}D + \text{positon} + \text{neutrino}$$

Dans cette réaction un proton se transforme en un neutron et un positon et on obtient un noyau de deutérium. Ce nouveau noyau réagit ensuite avec un proton en donnant un isotope de l'hélium avec une masse égale à trois :

$$^{2}D + {}^{1}H = {}^{3}He + \text{quantum } \gamma \text{ (énergie émise)}$$

Enfin intervient la dernière réaction entre deux noyaux d'hélium 3 pour former l'hélium usuel ^{4}He et deux protons :

$$2\,{}^{3}He = {}^{4}He + 2H$$

Cette succession de réactions constitue la source énergétique du Soleil; la raison en est que la masse totale de quatre protons est légèrement inférieure à la masse du noyau d'hélium (défaut de masse 0,0026 unité de masse) et c'est précisément ce défaut de masse qui détermine la production d'énormes quantités d'énergie solaire. Dans la profondeur des étoiles où la température atteint déjà des centaines de millions de degrés, il se produit une autre série de réactions. Cette nouvelle série de réactions est remarquable parce que la première et la dernière étape étant identiques à celles de la série précédente, les étapes intermédiaires assurent la formation de noyaux d'isotopes de l'azote, du carbone et de l'oxygène, le processus tout entier a donc un caractère cyclique.

Les réactions de ce type sont des processus catalytiques au cours desquels le produit intermédiaire est simultanément obtenu et consommé. On observe là un phénomène de catalyse nucléaire de la transmutation de l'hydrogène en hélium.

Le cycle débute par une réaction d'un proton avec le carbone, qui donne un isotope de l'azote ^{13}N et s'accompagne d'un dégagement d'énergie. Le noyau d'azote perd ensuite un positon et se transforme en un noyau d'isotope du carbone ^{13}C. Ce dernier réagissant avec un proton forme l'isotope de l'azote ^{14}N, ce processus s'accompagnant d'un nouveau dégagement d'énergie. L'azote réagit alors avec un proton pour donner un isotope de l'oxygène ^{15}O ; cette réaction dégage aussi de l'énergie. Le noyau d'oxygène perdant un positon se transforme en un noyau d'azote ^{15}N, qui, par réaction avec un proton, fournit le produit final de tout le cycle — l'hélium, et à nouveau un noyau de carbone ^{12}C. Le cycle peut donc recommencer.

Cette série de réactions peut être représentée par le schéma suivant :

$$^{12}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{13}N + \text{énergie} \qquad {}^{14}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{15}O + \text{énergie}$$

$$^{13}N + {}^{13}C + \overset{+}{e} \qquad {}^{15}O \longrightarrow {}^{15}N + \overset{+}{e}$$

$$^{13}C + {}^{1}H \longrightarrow {}^{14}N + \text{énergie} \qquad {}^{15}N + {}^{1}H \longrightarrow {}^{4}He + {}^{12}C$$

Le résultat est donc la transformation de quatre protons ^{1}H en un noyau d'hélium ^{4}He ; parmi les noyaux produits dans les réactions intermédiaires certains sont instables ; la période de ^{13}N est égale à 10,1 mn, celle de ^{15}O est de 125 s seulement. Dans les profondeurs des étoiles, ce cycle est initié par les protons thermiques. La quantité relative de protons thermiques n'est pas bien importante même aux températures atteignant plusieurs dizaines de millions de degrés ; aussi la reprise des cycles successifs est-elle lente. Etant donné un certain noyau d'hydrogène, il faut attendre plusieurs millions d'années pour qu'il prenne part au cycle et le termine en étant incorporé au noyau d'hélium ; cependant au sein des étoiles le nombre de protons est tellement grand que même cette allure très lente des processus cycliques est suffisante pour assurer l'activité du Soleil pendant 30 milliards d'années.

Il est à noter qu'une intensification de cette réaction serait capable d'accroître la température du Soleil. Une élévation de température provoquerait une dilatation de la masse solaire ; ceci diminue la concentration des protons, ce qui doit ralentir le cycle carbone-azote. Le Soleil est donc le siège d'un processus auto-régulé, processus fournissant l'énergie nécessaire au Soleil lui-même et aux planètes qui l'entourent : toutes les formes de Vie existant sur Terre sont d'une manière ou d'une autre tributaires de l'énergie solaire ; donc la transformation de l'hydrogène en hélium qui se produit dans l'espace cosmique est intimement liée à notre existence, au passé, au présent et à l'avenir de la Vie sur notre planète.

De nombreuses recherches dont la première date de 1885 (I. Klaber) furent consacrées à l'étude de la dissémination des éléments dans l'Univers. Grâce aux travaux de nombreux chercheurs nous pouvons actuellement présenter quelques considérations générales. Le degré de dissémination d'un élément donné dépend, d'une part, de la

stabilité du noyau atomique, et, d'autre part, de la vitesse des réactions nucléaires qui donnent naissance au noyau considéré (L. Aller).

On remarquera que les éléments les plus répandus, oxygène, silicium, magnésium, soufre, calcium, nickel, fer, correspondent à des numéros atomiques pairs. Les isotopes dans lesquels le nombre de neutrons est un chiffre pair se rencontrent plus fréquemment que les isotopes à nombre impair de neutrons. On peut considérer comme définitivement établi que l'hydrogène et l'hélium sont les éléments les plus répandus dans l'Univers. Viennent ensuite dans l'ordre : le carbone, l'azote, l'oxygène et le néon.

L. Aller, faisant le bilan des résultats obtenus par Süss et Jury, remarqua que la dissémination des éléments croît selon une loi exponentielle à peu de chose près à mesure que la masse atomique augmente et atteint une valeur voisine de 100; au-delà le degré de dissémination diminue. Dans l'intervalle de valeurs des masses atomiques compris entre 53 et 63, on constate une prolifération des éléments correspondants (le « pic du fer »). Les noyaux des atomes des isotopes, dont les masses atomiques sont divisibles par quatre, sont plus répandus que les autres isotopes. D'une manière générale, les éléments dont les masses atomiques sont divisibles par deux sont plus répandus. Dans la règle, les noyaux des isotopes d'éléments lourds sont plus riches en neutrons; les noyaux riches en protons sont rares. On suppose que les noyaux des différents éléments se forment dans les réactions nucléaires se déroulant au sein des étoiles.

Initialement, le constituant principal de toute étoile devait être l'hydrogène; celui-ci se transformait en hélium (voir les équations des réactions p. 536), l'énergie produite par cette transformation est égale à 26,2 MeV (2 % reviennent aux pertes par formation de neutrinos).

L'évolution ultérieure des étoiles peut modifier considérablement les conditions de la synthèse des noyaux de différents éléments qui a lieu dans leurs profondeurs. Lorsque dans les profondeurs d'une étoile la quasi-totalité de l'hydrogène a été transformée en hélium, l'étoile commence à se comprimer, la température en son centre croît, le cycle carbone-azote s'accélère et la quantité relative d'isotope ^{13}C commence à croître. Les noyaux d'hélium commencent à fusionner et à se transformer en béryllium avec émission de rayons correspondants. Le fusionnement de trois noyaux de béryllium conduit à la formation de carbone ^{12}C ; cette même espèce de noyau s'obtient également par interaction de noyaux de béryllium ^{8}Be avec des noyaux hélium. Il est probable que les transformations ultérieures donnent naissance au magnésium, sodium, etc. :

$$^{12}C + {}^{4}He \longrightarrow {}^{16}O + \gamma$$

$$^{16}O + {}^{4}He \longrightarrow {}^{20}Ne + \gamma$$

$$^{20}Ne + {}^{4}He \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma$$

$$2\,{}^{12}C \longrightarrow {}^{24}Mg$$

$$2\,{}^{12}C \longrightarrow {}^{23}Na + \rho$$

Dans certaines conditions, les noyaux de carbone, de néon ou d'autres éléments encore peuvent capter des protons et donner naissance à des noyaux plus lourds. Les grandes étoiles perdent une partie de leur masse par éjection d'atomes d'éléments lourds. Il est hors de doute que peuvent se produire des réactions avec la participation de noyaux d'hélium, donnant lieu à l'apparition de noyaux de silicium, de soufre, d'argon, de calcium, etc.

Quel est donc le sens d'évolution des processus cosmiques? Peut-on à l'aide de nos lois les plus générales, les principes de la thermodynamique, prédéterminer le sens de cette évolution? Malheureusement, on ne peut répondre que par un non. Il est difficile d'appliquer à un système, tel que le cosmos, le principe de l'accroissement d'entropie. Il est impossible de déceler dans ce système des indices témoignant d'une tendance vers un état d'équilibre. La naissance de nouvelles étoiles et l'extinction d'étoiles anciennes, l'accroissement des potentiels et la permanence des processus de dissipation de toutes sortes ne permettent pas de considérer le cosmos comme un système en équilibre. Pour trouver une issue à cette situation, on devrait tenir compte des champs de gravitation qui ne peuvent être inclus dans un système fermé. Dans ce dernier cas l'accroissement d'entropie n'est plus lié à l'établissement d'un équilibre statistique.

Une autre difficulté majeure tient à ce que toutes les lois de la mécanique sont réversibles par rapport au temps, autrement dit, en remplaçant le signe plus par le signe moins devant la variable temps, on ne modifie en rien les lois de la mécanique. Si nous affirmons que la variation la plus probable d'un état microscopique donné est celle qui correspond à une transition vers un état de plus grande entropie, une variation de signe de la variable temps nous permettra d'obtenir l'état du système qui précéda notre système actuel, et ce système initial se caractérisera aussi par une grande valeur de l'entropie. Or, ceci est en contradiction avec les faits expérimentaux. Pour pouvoir affirmer que l'entropie doit croître, il est indispensable de définir la notion du futur en termes d'un accroissement d'entropie.

Les particularités les plus subtiles de la structure des atomes, celles des interactions du noyau et des électrons, fournissent un apport inespéré à la solution des problèmes complexes posés par le cosmos. A titre d'exemple nous citerons les possibilités qu'offrent les sondages du cosmos par les rayonnements d'une longueur d'onde de 21,1 cm. Le spin du noyau d'un atome d'hydrogène peut être parallèle ou antiparallèle au spin de l'électron. Dans le premier cas, la force d'attraction s'exerçant entre le noyau et l'électron sera plus grande que dans le second cas, puisque les moments magnétiques des particules sont alors orientés en sens opposés (les particules portent des charges de signes opposés). Il en résulte qu'un atome à spins parallèles et un atome à spins antiparallèles occupent des niveaux énergétiques différents et les transitions d'un niveau à l'autre doivent s'accompagner d'une émission ou d'une absorption d'énergie. Le quantum d'énergie d'une telle transition correspond à une longueur

d'onde de 21,1 cm. Cette transition est un phénomène assez rare, qui ne se produit en moyenne pour un atome d'hydrogène qu'une fois tous les 50 millions d'années environ, mais comme le nombre d'atomes est très grand, on peut fort bien observer les émissions sur cette longueur d'onde. On arriva à détecter ces longueurs d'onde dans les rayonnements cosmiques. L'écoute du cosmos sur cette longueur d'onde est organisée dans différents pays et fournit des résultats intéressants. Les mesures effectuées sur cette longueur d'onde permirent de déterminer la densité de l'hydrogène dans le cosmos, la température régnant dans les espaces du cosmos, les vitesses de déplacement des amas stellaires, etc. Cependant la perspective la plus captivante serait d'entrer en communication sur cette longueur d'onde avec des civilisations extra-terrestres, si celles-ci existent quelque part. On suppose que c'est précisément sur cette longueur d'onde que des êtres doués de raison devraient chercher à établir une liaison avec d'autres êtres d'un niveau intellectuel comparable afin de leur communiquer des signaux exprimant les lois fondamentales de la nature.

A travers les espaces infinis traversés en tous sens par des flux de radiations, à des distances devant lesquelles l'année-lumière ne paraît qu'un petit tronçon, les ondes électromagnétiques nous permettront de mettre en communication la pensée de l'homme avec celle d'autres êtres vivants conscients de ce que la pensée ne saurait être l'apanage d'une petite région du cosmos.

INDEX

TABLE DES MATIÈRES

Première partie

ATOMES ET MOLÉCULES

Deuxième partie

LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

Troisième partie

CHIMIE MINÉRALE

Quatrième partie

CHIMIE ORGANIQUE

